Spedizione in abbonamento postale - Gruppo I (70%)



# DELLA REPUBBLICA ITALIANA

PARTE PRIMA

Roma - Martedì, 5 agosto 1986

SI PUBBLICA NEL POMERIGGIO DI TUTTI I GIORNI MENO I FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DI GRAZIA E GIUSTIZIA - UFFICIO PUBBLICAZIONE LEGGI E DECRETI - VIA ARENULA 70 - 00100 ROMA AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO - LIBRERIA DELLO STATO - PIAZZA G. VERDI 10 - 00100 ROMA - CENTRALINO 85081

N. 66

# MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETO MINISTERIALE 24 marzo 1986.

Approvazione dei metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti.

## SOMMARIO

### MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

	RETO MINISTERIALE 24 marzo 1986. — Approvazione dei metodi ufficiali di malisi per i fertilizzanti	Pag.
	METODI UFFICIALI DI ANALISI	
Parte j	prima - METODI DI ANALISI CEE	Pag.
Osserva	azioni generali	» 1
1.	PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER L'ANALISI	» 1
2.	Аzото	» 1°
2.1.	Determinazione dell'azoto ammoniacale	» 1
2.2.	Determinazione dell'azoto nitrico ed ammoniacale	» 30
2.2.1.	Secondo Ulsch	» 30
2.2.2.	Secondo Arnd	» 3
2.2.3.	Secondo Devarda	» 3
2.3.	Determinazione dell'azoto totale	» 4
2.3.1.	Nella calciocianamide esente da nitrati	» 4
2.3.2. 2.3.3.	Nella calciocianamide nitrata	» 4
2.3.3. 2.4.	Nell'urea	» 5
2.4.	Determinazione del biureto nell'urea	» 5 » 5
2.6.	Determinazione delle diverse forme di azoto in presenza l'una dell'altra	_
2.6.1.	Nei concimi contenenti l'azoto sotto forma nitrica, ammoniacale, ureica e cianamidica	» 6 » 6
2.6.2.	Nei concimi contenenti l'azoto solamente sotto forma nitrica, ammoniacale ed ureica	» 8
3.	FOSFORO	» 9
3.1.	Estrazione	» 9
3.1.1.	Con acidi minerali	» 9
3.1.2.	Con acido formico al 2%	» 9
3.1.3.	Con acido citrico al 2%	» 9
3.1.4.	Con citrato ammonico neutro	» 10
3.1.5.	Con citrato ammonico alcalino	» 10
3.1.5.1.	Secondo Petermann, a 65°C	» 10
3.1.5.2.	Secondo Petermann, a temperatura ambiente	» 10
	Secondo Joulie	» 10
3.1.6.	In acqua	» 11
3.2.	Determinazione del fosforo estratto	» 11
4.	POTASSIO	» 11
4.1.	Determinazione del potassio solubile in acqua	» 11
5.	MAGNESIO	» 12
5.1.	Determinazione del magnesio solubile in acqua	» 12
5.2.	Determinazione del magnesio totale	» 13
5.3.	Determinazione del magnesio solubile in acqua (A.A.)	» 13
5.4.	Determinazione del magnesio totale (A.A.)	» 13

6. 6.1. 7. 7.1. 7.2.	FINEZZA DI MACINAZIONE Determinazione della finezza di macinazione a secco	ag. » » »
Parte s	econda - METODI DI ANALISI NAZIONALI:	
A B C		» »
D E F G	Fosforo Potassio	» » »
H I L M	Cloro	» » »
N O	Rame, Manganese, Zinco, Cobalto, Ferro, Molibdeno	» »

# LEGGI E DECRETI

### MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETO MINISTERIALE 24 marzo 1986.

Approvazione dei metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti.

#### IL MINISTRO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DI CONCERTO CON

I MINISTRI DELLE FINANZE, DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO E DELLA SANITÀ

Visti l'art. 43 del regio decreto-legge 15 ottobre 1925, n. 2033, convertito nella legge 18 marzo 1926, n. 562, riguardante la repressione delle frodi nella preparazione e nel commercio di sostanze di uso agrario e di prodotti agrari e l'art. 108 del regolamento per la esecuzione dello stesso regio decreto-legge, approvato con regio decreto 1º luglio 1926, n. 1361, i quali prescrivono che le analisi occorrenti in applicazione delle norme contenute nel regio decreto-legge e nel regolamento suddetti dovranno essere eseguite, dai laboratori incaricati, con i metodi prescritti da questo Ministero, di concerto con quelli delle finanze e della sanità;

Vista la legge 19 ottobre 1984, n. 748, pubblicata nella Gazzetta Ufficiale n. 305 del 6 novembre 1984, concernente nuove norme per la disciplina dei fertilizzanti;

Viste le direttive comunitarie n. 77/535/CEE della Commissione del 22 giugno 1977, pubblicata nella Gazzetta Ufficiale delle Comunità europee n. L 213 del 22 agosto 1977, e n. 79/138/CEE della Commissione del 14 dicembre 1978, pubblicata nella Gazzetta Ufficiale delle Comunità europee n. L 39 del 14 febbraio 1979, concernenti il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai metodi di campionatura e di analisi dei concimi:

Visti i decreti ministeriali 1º marzo 1965, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 132 del 28 maggio 1965 e 10 settembre 1974, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 254 del 30 settembre 1974, concernenti «Metodi ufficiali di analisi per i concimi»;

Ritenuto necessario adottare le opportune disposizioni per uniformare le norme nazionali a quelle delle citate direttive comunitarie n. 77/535/CEE e n. 79/138/CEE;

Ritenuto altresì necessario aggiornare i metodi di analisi di cui ai citati decreti ministeriali 1º marzo 1965 e 10 settembre 1974;

Considerato che i metodi di analisi in questione vengono adottati da tutti gli istituti e laboratori dipendenti o vigilati dallo Stato, perché le analisi da essi compiute risultino uniformi nei procedimenti e nei risultati;

Sentito il parere della commissione per l'aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi, sottocommissione fertilizzanti, di cui al decreto ministeriale 23 settembre 1978, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 23 del 24 gennaio 1979;

Decreta:

Art. 1.

Sono approvati i «Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti» descritti nell'allegato al presente decreto.

#### Art. 2.

Sono abrogati i decreti ministeriali 1º marzo 1965 e 10 settembre 1974 concernenti "Metodi ufficiali di analisi per i concimi».

Il presente decreto sarà pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana.

Roma, addì 24 marzo 1986

Il Ministro dell'agricoltura e delle foreste PANDOLFI

> Il Ministro delle finanze VISENTINI

Il Ministro dell'industria, del commercio e dell'artigianato
ALTISSIMO

Il Ministro della sanità
DEGAN

# METODI UFFICIALI DI ANALISI

### PARTE PRIMA

Metodi di analisi C.E.E.

MODO DI PRELEVAMENTO DEI CAMPIONI PER IL CONTROLLO DEI FERTILIZ ZANTI (CONCIMI, AMMENDANTI E CORRETTIVI ALLO STATO SOLIDO).

#### INTRODUZIONE

Un corretto campionamento è una operazione difficile che richie de la più grande cura. La necessità di ottenere un campione sufficientemente rappresentativo per i controlli ufficiali dei fertilizzanti non può perciò essere sottovalutata.

Il metodo di campionamento descritto deve essere applicato esat tamente con la maggior accuratezza, da parte di personale specializzato esperto nelle procedure convenzionali di campionamento.

#### 1. SCOPO E CAMPO D'APPLICAZIONE

I campioni destinati ai controlli ufficiali dei feztilizzanti, al fine di accertarne la qualità a la composizione, vengono prelevati in conformità della modalità sotto indicate. Essi sono da considerarsi reppresentativi della partita campionate.

#### 2. AGENTI PRELEVATORI AUTORIZZATI

I campioni vengono prelevati da agenti specializzati appositamente designati dagli Stati membri.

#### 3. DEFINIZIONI

Partita da campionare : quantità di prodotti costituente una unità e avente caratteristiche presunte uniformi.

Campione elementare: quantità pre levata da un punto della partita.

Campione globale: insieme di campioni elementari prelevati da una stessa partita.

Campione ridotto: parte rappresentativa del campione globale, ottenuta mediante riduzio ne di quest'ultimo.

Campione finale: parte rappresentativa del campione ridotto.

- 4. STRUMENTI
- 4.1. Gli strumenti necessari per il prelevamento devono esse re costruiti con materiali che non possano influenzare le caratteristiche dei prodotti da campionare.
- 4.2. Strumenti raccomandati per il campionamento dei concim solidi
- 4.2.1. Campionamento manuale
- 4.2.1.1. Pala a fondo piatto e a bordi laterali verticali.
- 4.2.1.2. Sonda a lungo setto o a partizioni. Le dimensioni della sonda devono essere adeguate alle caratteristiche della partita (profondità del recipiente, misure del sacco, ecc.) ed alla dimensione delle particelle costi tuenti il fertilizzante. (Vedere descrizione della son da(\*).
- 4.2.2. Campionamento meccanico

Bîspositivi meccamici autorizzati possono essere utilizzati per il campionamento di fertilizzanti in movi mento.

4.2.3. Divisore

Per i prelevamenti elementari, nonchè per la preparazione dei campioni ridotti e dei campioni finali, possono essere utilizzati strumenti per dividere i campioni in parti approssimativamente uguali.

- 5. REQUISITI QUANTITATIVI
- 5.1. Partita da campionare

La dimensione della partita deve essere tale da consentire il prelievo di campioni in ogni sua parte.

- 5.2. <u>Campioni elementari</u>
- 5.2.1. Fertilizzanti alla rinfusa Numero minimo dei campio ni elementari
- 5.2.1.1. Partite di peso non superiore a 2,5 tonnellate: 7.

5.2.1.2. Partite di peso superiore a 2,5 tonnellate ma non superiore a 80 tonnellate:

di 20 volte il numero di tor nellate costituenti la par tita da campionare (1)

- 5.2.1.3. Partite superiori a 80 tonnellate:
- 4D.
- 5.2.2. Fertilizzanti imballati

Numero minimo di imballaggi da campionare (2)

- 5.2.2.1. Imballaggi di contenuto superiore a 1 chilogrammo
- 5.2.2.1.1.Partite inferiori a 5
  imballaggi

tutti gli imballaggi

- 5.2.2.1.2.Partite da 5 a 16 imballaggi:
- 4.
- 5.2.2.1.3. Partite da 17 a 400 imballaggi :

del numero di imballaggi costituenti la partita da campionare (1)

- 5.2.2.1.4.Partite superiori a 400 20. imballaggi
- 5.2.2.2. <u>Imballaggi di contenuto non</u> 4. superiore a 1 chilogrammo
- 5.3. Campione globale

E' richiesto un solo campione globale per partita. Il peso totale dei campioni elementari destinati a costituire il campione globale non può essere inferiore ai seguenti quantitativi:

- 5.3.1. Fertilizzanti alla rinfusa: 4 chilogrammi
- 5.3.2. Fertilizzanti imballati 4 chilogrammi

<sup>(1)</sup> Se il risultato è un numero decimale si arrotonderà al numero intero superiore.

<sup>(2)</sup>Per gli imballaggi non superiori ad un chilogrammo, il conte nuto di un imballaggio costituisce un prelievo elementare.

- 5.3.2.1. Imballaggi di contenuto su- 4 chilogrammi periore a 1 chilogrammo:
- 5.3.2.2. Imballaggi di contenuto non superiore a 1 chilogrammo: peso delocontenuto di 4 imballaggi di origine

### 5.4. Campioni finali

Dopo riduzione, se necessaria, si ottengono dal campio ne globale campioni finali. E' richiesta l'analisi di almeno un campione finale. La massa del campione finale, destinato all'analisi, non può essere inferiore a 500 grammi.

6. ISTRUZIONI RELATIVE AI PRELIEVI, ALLA FORMAZIONE E AL CONDIZIONAMENTO DEI CAMPIONI

### 6.1. Generalità

Prelevare e formare i campioni zon tutta la rapidità possibile prendendo le precauzioni necessarie per assiourarsi che il campione sia rappresentativo. Le superfici, i recipienti e gli strumenti impiegeti devono essere puliti ed asciutti.

### 6.2. Campioni elementari

I campioni elementari sono da prelevarsi a caso dal complesso della partita. I loro pesi dovranno essere approssimativamente uguali.

## 6.2.1. Fertilizzanti alla rinfusa

Dividere simbolicamente la partita in parti approssimativamente uguali. Scegliere a caso un numero di parti corrispondente al numero di campioni elementari di cui al punto 5.2. e prelevare almeno un campione da cia scuna parte.

Quando, nel caso dei fertilizzanti alla rinfusa, non sia possibile ottemperare a quanto prescritto al punto 5.1, il campionamento dovrà essere effettuato sulla partita in movimento, durante il carico o lo scarico. In questo caso i campioni elementari dovranno essere prelevati a caso sulle parti divise simbolicamente come detto sopra, durante la "movimentazione".

### 6.2.2. Fertilizzanti imballati

Prelevare da tutti gli imballaggi da campionare, secon do quanto indicato al punto 5.2., una parte del loro contenuto. Eventualmente vuotare separatamente gli imballaggi.

- 6.3. Formazione dei campioni globali
  Riunire i campioni elementari per costituire un solo
  campione globale.
- 6.4. Formazione dei campioni finali

Mescolare con cura clascun campione globale per ottenere un campione omogeneo (1)se necessario, ridurre il campione globale a due chilogrammi (campione ridotto) con l'aiuto, eventualmente, di un divisore meccanico o con il metodo della suddivisione in quarti. Formare quindi quattro campioni finali di peso approssimati vamente uguale e rispondenti ai requisiti quantitati... vi di cui al punto 5.4.

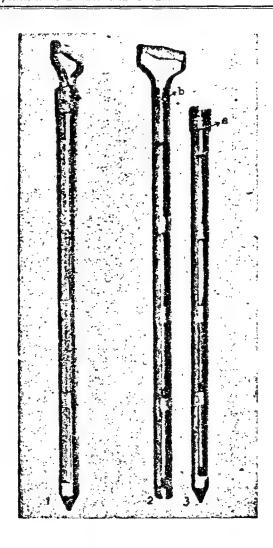
Introdurre ciascun campione in un recipiente idoneo pulito, asciutto ed a tenuta ermetica. Prendere tutte le precauzioni necessaria per evitare qualsiasi modifica delle caratteristiche del campione.

### 7. CONDIZIONAMENTO DEI CAMPIONI FINALI

Sigillare ed etichettare i recipienti o le confezioni (l'etichetta deve essere incorporata nel sigillo) in modo che non possano essere aperti senza violare il sigillo.

- 8. VERBALI DEL CAMPIONAMENTO

  Per ogni operazione di campionamento deve essere redatto
  un verbale, secondo quanto previsto dall'art.105 regio
  decreto 1ºluglio 1926, n. 1361, regolamento per la esecu
  zione del regio decreto legge 15.10.1925, n. 2033, conver
  tito in legge con la legge 18 marzo 1926, n. 562, che permetta di identificare senza equivoci la partita campionate
- 9. DESTINAZIONE DEI CAMPIONI
  Per clascuna partita trasmettere nel più breve tempo tre
  campioni finali al laboratorio incaricato dell'analisi con
  una copia del verbale di prelevamento, riportante, tra l'al
  tro, le indicazioni necessarie all'analisi stessa. Il quar
  to campione viene lasciato al detentore della merce.
- (1) se necessario, schiacciare i grumi, togliendoli eventualmente dalla massa e riunendo quindi il tutto.



#### (\*) SONDA PER IL PRELIEVO DEI CAMPIONI DI FERTILIZZANTI

La sonda ned suo insieme si presenta come un'asta cilindrica cava di cm 92 compresa l'impugnatura e la punta di fondo (1) e con sta di 2 tubi concentrici di lamiera in acciaio inossidabile di mm.1 di spessore. Il più esterno (3), lungo cm. 75, termina in basso con una punta acuta ed in alto con un robusto manicotto metallico con apertura laterale a gancio. Sul fianco, allineate, porta 4 aperture rettangolari di cm. 15 x 2,5.

Il tubo interno (2), lungo cm. 80 per 4 di diametro, è chiuso in basso con tappo ed in alto porta una manopola o gruccia per la impugnatura fermata al tubo con vite a testa sporgente.

Sul fianco del tubo interno sono allineate 4 aperture rettan golari di cm. 15 x 2,5 disposte come le precedenti, ma con margine laterale tagliente e fra l'una e l'altra, il tubo è diviso in 4 caselle.

Quando questo tubo è introdotto in quello esterno e la vite sporgente è penetrata nella fessura del manicotto del tubo esterno, se si gira la manopola in modo di agganciarlo, le fessure dei due tubi non corrispondono e la sonda è chiusa. Introdotta così la sonda nel sacco posto verticalmente e raggiunto il fondo, si gira la manopola in modo da aprire la sonda per facilitare la caduta del fertilizzante nelle caselle, poi si chiude e si estrae.

Le singole porzioni di fertilizzante delle caselle rappre sentano fedelmente il contenuto del sacco lungo la direzione del sondaggio e, di conseguenza, quello di tutto il sacco.

- 1) Sonda chiusa pronta per essere introdotta nel sacco.
- 2) Tubo interno : b) vite a testa sporgente.
- 3) Tubo esterno : a) manicotto con apertura laterale.

#### OSSERVAZIONI GENERALI

### Materiale di laboratorio

Nella descrizione dei metodi, la vetreria ed il materiale di laboratorio di dotazione normale non sono stati precisati, eccezion fatta per la vetreria tarata.

In linea generale la vetreria usata dovrà essere ben pulita, soprattutto quando le determinazioni effettuate si riferiscono a piccole quantità di elemento da dosare.

### Prove di controllo

Prima delle analisi, è necessario controllare il buon funzionamen to dell'apparecchiatura e l'esecuzione corretta della tecnica analitica analizzando dei composti chimici a composizione teorica ben definita (ad esempio: solfato ammonico, fosfato monopotassico, ecc.)

Tuttavia i concimi analizzati possono contenere composti chimici capaci di interferire nell'analisi se la tecnica analitica non è seguita rigorosamente: in più, un certo numero di determinazioni sono strettamente convenzionali e relative a prodotti di composizione chimica complessa.

Perciò si raccomanda, nei limiti di disponibilità del Laboratorio, di utilizzare per le prove di controllo, campioni di riferimento di composizione e di specificazione ben definite.

#### METODO 1

### PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER ANALISI

### 1. OGGETTO

Il presente documento ha per oggetto di fissare un metodo di preparazione del campione, a partire dal campio ne finale.

#### 2. PRINCIPIO

La preparazione del campione per analisi, a partire dal campione finale, consta di una serie di operazioni, generalmente setacciature, macinazioni ed omogeneiz zazione, condotte in modo da ottenere che;

- la più piccola pesata prevista dai metodi di analisi sia rappresentativa del campione finale,
- la finezza del campione non possa essere stata mo-

dificata dalla preparazione al punto di alterare sensibilmente le varie solubilità nei differenti reattivi estraenti.

#### 3. APPARECCHIATURA

Divisore di campioni (facoltativo).

Setacci con apertura delle maglie di 0,2 mm 10,5 mm.

Vasetti da 250 ml a chiusura ermetica.

Mortaio di porcellana con pestello o "mulino meccanico".

#### 4. SCELTA DEL TRATTAMENTO DA EFFETTUARE

Nota preventiva:

Se il prodotto è adatto, si può conservare solo una parte rappresentativa del campione finale,

### 4.1. Campioni finali che non debbono essere macinati

Nitrato di calcio, nitrato di calcio e magnesio, nitrato di sodio, nitrato del Cile, calciocianamide,
calcio cianamide nitrata, solfato d'ammonio, nitrato
di ammonio a titolo in azoto superiore al 30 %, urea,
scorie di defosforazione, fosfati naturali parzialmen
te solubilizzati, fosfato bicalcico precipitato biidra
to, fosfati disgregati, fosfato allumino-calcico, fosfati naturali teneri.

# 4.2. Campioni finali di cui solo una parte deve essere macina:

Si tratta dei prodotti sui quali si effettuano certe determinazioni senza preventiva macinazione (ad es.: prova di finezza) ed altre determinazioni dopo macinazione: comprendono tutti i concimi composti contenenti come componente fosfatica scorie Thomas, fosfato allumino-calcico, fosfati termici, fosfati naturali e fosfati parzialmente solubilizzati.

Mo scopo, separare, o con un divisore meccanico o col metodo dei quarti, il campione ricevuto in laboratorio in due frazioni il più possibile uguali. 4.3. Campioni finali sui quali tutte le determinazioni debbono essere effettuate sul prodotto macinato.

> La macinazione può essere effettuata solo su una parte rappresentativa del campione finale. Si tratta di tutti gli altri concimi della lista non compresi fra quelli elencati ai punti 4.1. e 4.2.

#### 5. MODO DI OPERARE

La parte di campione finale prevista ai punti 4.2.
e 4.3. viene setacciata mpidamente attraverso un se
taccio da 0,5 mm di apertura di maglia. Il residuo
viene sommariamente macinato in modo da ottenere la
minima quantità di particelle troppo fini, e setaccia
to di nuovo. La macinazione deve essere effettuata in
condizioni tali da non produrre un riscaldamento ecces
sivo del prodotto. Ripetere l'operazione fino a quando
non vi sia residuo alla setacciatura. Bisognerà operare
il più rapidamente possibile per evitare assunzioni o
perdite di sostanza (acqua, ammoniaca). La totalità del
prodotto macinato e setacciato è conservata in un vasetto pulito ed a chiusura ermetica.

Prima di ogni pesata per l'analisi il contenuto del va setto dovrà essere accuratamente omogeneizzato.

#### 6. CASI PARTICOLARI

a) Concimi contenenti più tipi di cristalli

In questo caso si hanno fenomeni di stratificazione e si deve assolutamente macinare e . Passare al setaccio da 0,2 mm di apertura di maglia. Esempio: miscele di fosfato ammonico e di nitrato potassico. Si raccomanda, per questi prodotti, di macinare la totalità del campione finale.

b) Residuo difficile da macinare e non contenente elementi fertilizzanti.

Pesare il residuo e tenerne conto nel calcolo dei risultati delle analisi.

c) Prodotti che possono decomporsi per effetto del calore.

La macinazione dovrà venire effettuata in modo da evitare qualsiasi riscaldamento. In questi casi è preferibile non usare i mulini e macinare nel mortaio. Esempio : concimi composti contenenti calcio cianamide e urea.

d) Prodotti anormalmente umidi o che si "jepastano durante la macinazione

Per assicurare una certa omogeneità, si sceglierà il setaccio ad apertura minima compatibile con la disgregazione degli agglomerati effettuata o con le mani o col pestello. Questo può essere il caso di certe miscele nelle quali alcuni componen ti contengono acqua di cristallizzazione.

METODI 2

AZOTO

METODO 2.1.

### DETERMINAZIONE DELL'AZOTO AMMONIACALE

### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto ammoniacale.

# 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo è applicabile a tutti i concimi azotati, compresi i concimi composti, in cui l'azoto si trova esclusivamente allo stato di N ammoniacale e/o ammoniacale e nitrico.

Il metodo non si applica al concimi contenenti urea, cianamide od altri composti organici azotati.

### 3. PRINCIPIO

Spostamento dell'ammoniaca mediante un eccesso di idros sido di sodio; distillazione e fissazione dell'ammonia ca in un volume noto di acido solforico titolato; titolazione dell'eccesso di acido con una soluzione di idrossido di sodio o di potassio di normalità nota.

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidri de carbonica e da composti azotati qualsiasi.

- 4.1. Acido cloridrico diluito : 1 volume di HCl (d=1,18) più un volume di acqua.
- 4.2. Soluzione titolata di acıdo solforico: 0,1 N

per la variante "a"

- 4.3. Soluzione titolata di idros sido di sodio o di potassio; esente da carbonati:0,1 N
- 4.4. Soluzione titolata di acido solforico: 0,2 N

per la variante "b" (vedi nota 2)

- 4.5. Soluzione titolata di idrossi do di sodio o di potassio, esen te da carbonati : 0,2 N
- 4.6. Soluzione titolata di adido sdi
  forico. 0,5 N per la variante
- 4.7. Soluzione titolata di idrossi (vedi nota 2)
  do di sodio o di potassio, esen
  te da carbonati : 0,5 N
- 4.8. Soluzione di idrossido di sodio esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d=1,33).
- 4.9. Soluzione di indicatore.

la soluzione B.

#### 4.9.1. Indicatore misto

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l. Mescolare 1 volume della soluzione A con 2 volumi del

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina: utilizzarne 0,5 ml (10 gocce). 4.9.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

- 4.10 Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.
- 4.11. Solfato d'ammonio per analisi.
- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Apparecchio per distillazione consistente in un pallo ne di capacità conveniente, a fondo tondo, collegato ad un refrigerante per mezzo di una bolla da distillazione con dispositivo efficace contro il trascinamento di liquido.

#### Nota 1

I differenti tipi di apparecchi approvati e consiglia ti per questa determinazione sono riportati e discrit ti con tutte le caratteristiche di costruzione nelle figure 1, 2, 3 e 4.

- 5.2. Pipette di precisione da 10, 20, 25, 50, 100 e 200 ml.
- 5.3. Pallone tarato da 500 ml.
- 5.4. Agitatore rotativo regolato da 35 a 40 rotazioni al minuto.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. <u>Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi</u>

Effettuare sul campione una prova di solubilità in acqua, a temperatura ambiente e nella proporzione del 2 % (peso/volume). Pesare quindi a ± 0,001 g, secon do le indicazioni della tabella n. 1 una quantità pari a 5-7-10 g del campione preparato per l'analisi e introdurla in un pallone tarato da 500 ml. Secondo il risultato della prova di solubilità, procedere come segue:

### a) Prodotti completamente solubili in acqua

Aggiungere al pallone la quantità di acqua sufficiente per sciogliere il campione : agitare e, dopo soluzione completa, portare a volume ed omogeneiz zare acquiratamente.

### b) Prodotti non completamente solubili in acqua

Aggiungere al pallone 50 ml di acqua ed in seguito 20 ml di acıdo cloridrico (4.1.). Agitare e lasciare riposare fino a cessazione dell'eventuale sviluppo di anidride carbonica; aggiungere poi 400 ml di acqua e agitare in agitatore rotativo per mezz'ora (5.4.). Portare al volume con acqua, omogeneizzare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

### 7.2. Analisi della soluzione

Secondo la variante scelta, mettere nella bevuta di raccolta del distillato la quantità esatt amente misu rata della soluzione di acido solforico titolato indicata nella tabella, aggiungere la quantità appropriata della soluzione di indicatore scelto (4.9.7. o 4.9.2.) ed eventualmente acqua per ottenere un volume di almeno 50 ml. Per mezzo di una pipetta di precisione prelevare, secondo le indicazioni della tabella, una parte aliquota della soluzione limpida(1)e introdurla nel pallo ne dell'apparecchio da distillazione.

Aggiungere acqua per ottenere un volume totale di circa 350 ml e qualche frammento di pietra pomice per facilitare l'ebollizione.

Collegare l'apparecchio da distillazione, avendo cura che l'estremita' dell'allunga raccordata all'uscita del refrigerante si trovi sotto la superficie dell'acido titolato posto nella bevuta di raccolta del distillato. Prendendo le precauzioni necessarie per impedire qualsiasi perdita di ammoniaca, aggiungere al contenuto del pallone da distillazione 10 ml della soluzione concentrata di idrossido di sodio (4.8.) o 20 ml di questa stessa soluzione quando si siano impiegati per la dissoluzione del campione i 20 ml della soluzione di acido cloridrico (4.1.). Scaldare progressivamente il contenu

<sup>(1)</sup> La quantità di azoto ammoniacale contenuta nella parte aliquota prelevata secondo la tabella n.1 sarà di circa: 0,05 g per la variante"a";0,10 g per la variante "b";0,20 g per la variante "c".

to del pallone evitando uno sviluppo troppo violento di gas: iniziata l'ebollizione, distillare alla velocità di circa 100 ml in 10-15 minuti. Il volume tota le del distillato dovrà essere di circa 250 ml.(2) Quan do non vi saranno più da temere perdite di ammoniaca, abbassare la bevuta di raccolta del distillato fino a che l'estremità dell'allunga collegata al refrigerante sia sopra la superficie del distillato.

Verificare per mezzo di un reattivo appropriato, il distillato che passa in seguito per assicurarsi che la distillazione dell'ammoniaca sia terminata. Lavare le estremità del refrigerante con un po' d'acqua e titola re l'eccesso di acido nella bevuta con la soluzione ti tolata di idrossido di sodio o di potassio prescritta per la variante adottata (vedi nota 2).

#### Nota 2

Si possono utilizzare, per la titolazione di ritorno, delle soluzioni titolate di normalità differente da quelle usate nella bevuta di raccolta, a condizione che i volumi utilizzati nella titolazione non siano superiori a 40-45 ml.

### 7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

### 7.4. Prova di\_controllo\_

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applica zione della tecnica utilizzando una parte aliquota di una soluzione preparata di fresco di solfato di ammonio (4.11.) contenente la quantità massima di azoto prescritta per la variante scelta.

#### 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azo to ammoniacale nel concime tal quale.

<sup>(2)</sup> Il refrigerante dovrà essere attraversato da un flusso di acqua continuo e la distillazione dovrà avvenire in un periodo variante da 30 a 40 minuti.

#### 9. ALLEGATI

In base alla nota in calce al punto 5 "apparecchia tura", riferirsi alle figure 1, 2, 3 e 4 per le caratteristiche di costruzione dei differenti tipi di apparecchi da distillazione prescritti in questo metodo.

### Tabella n. 1

Determinazione dell'azoto ammoniacale e dell'azoto ammoniacale e nitrico dei concimi

Tabella delle pesate, delle diluizioni e del calcolo da effettuarsi per ciascuna delle varianti "a", "b" e "c" dei metodi.

### Variante "a"

Quantità approssimativa di azoto da distillare: 50 mg. Acido solforico 0,1 N nella bevuta di raccolta del distillato: 50 ml.

Titolazione dell'eccesso con NaOH o KOH: 0,1 N.

Titolo dichia rato del con cime N %	Pesata g	Diluizione ml	Prelievo per la d <u>i</u> stillazio ne ml	Espressione del risultato (1) N % = (50-A) x F
0 - 5	10	500	50	(50-A) x 0,14
5 - 10	10	500	25	(50-A) x 0,28
10 - 15	7	500	25	(50-A) x 0,40
15 - 20	5	500	25	(50-A) x 0,56
20 - 40	7	500	10	(50-A) x 1,00

- (1) Per la formula dell'espressione del risultato:
  - 50 o 35 = ml di soluzione titolata di acido solforico nella bevu ta di raccolta del distillato;
  - A = ml di idrossido di sodio o di potassio utilizzati nel la titolazione;
  - F = fattore che ingloba pesata, diluizione, parte aliquota prelevata e l'equivalente volumetrico.

### Variante "b"

Quantità approssimativa di azoto da distillare : 100 mg. Acido solforico 0,2 N nella bevuta di raccolta del distillato: 50 ml.

Titolazione dell'eccesso con NaOH o KOH: 0,2 N

Titolo dichia rato del con- cime N %	Pesata g	Diluizione ml	per la di-	Espressione del risultato (1) N % = (50-A) x F
0 - 5	10	500	100	(50-A) x 0,14
5 - 10	10	500	50	(50-A) x 0,28
10 - 15	7	500	50	(50-A) x 0,40
15 - 20	5	500	50	(50-A) x 0,56
20 - 40	7	500	20	(50-A) x 1,00

### Variante "c"

Quantità approssimativa di azoto da distillare : 200 mg Acido solforico 0,5 N nella bevuta di raccolta del distillato : 35 ml

Titolazione dell'eccesso con NaOH o KOH: 0,5 N

Titolo dichia rato del con- cime N %	Pesata g	Diluizione ml		Espressione del risultato (1) N % = (35-A) x F
0 - 5	10	500	200	(35-A) x 0,175
5 - 10	10	500	100	(35-A) x 0,350
10 - 15	7	500	100	(35-A) x 0,500
15 - 20	5	500	100	(35-A) x 0,700
20 - 40	5	500	50	(35-A) x 1,400

<sup>(1)</sup> vedi nota pagina precedente.

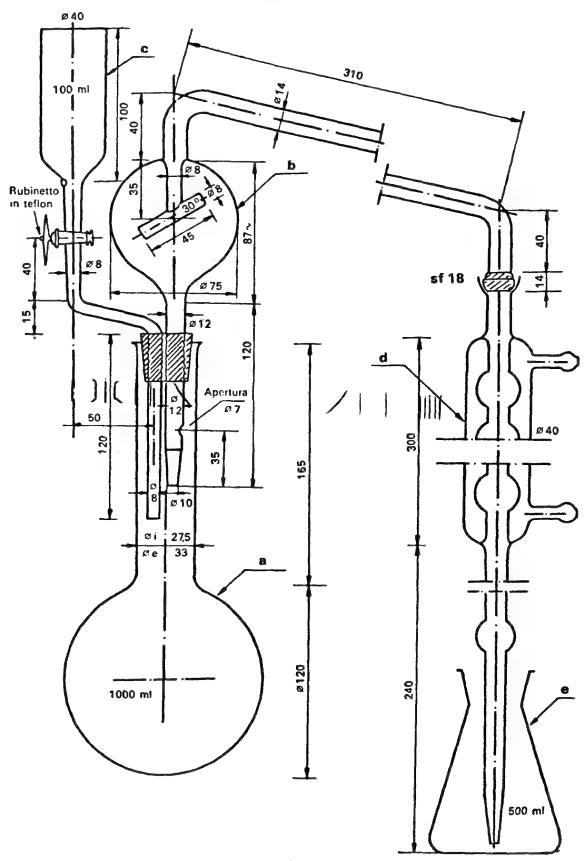


Figura 1

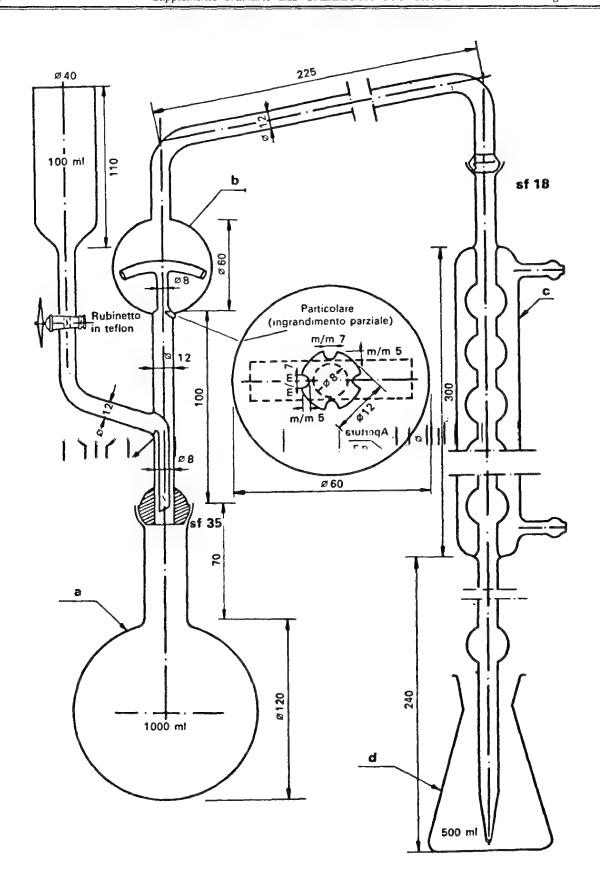


Figura 2

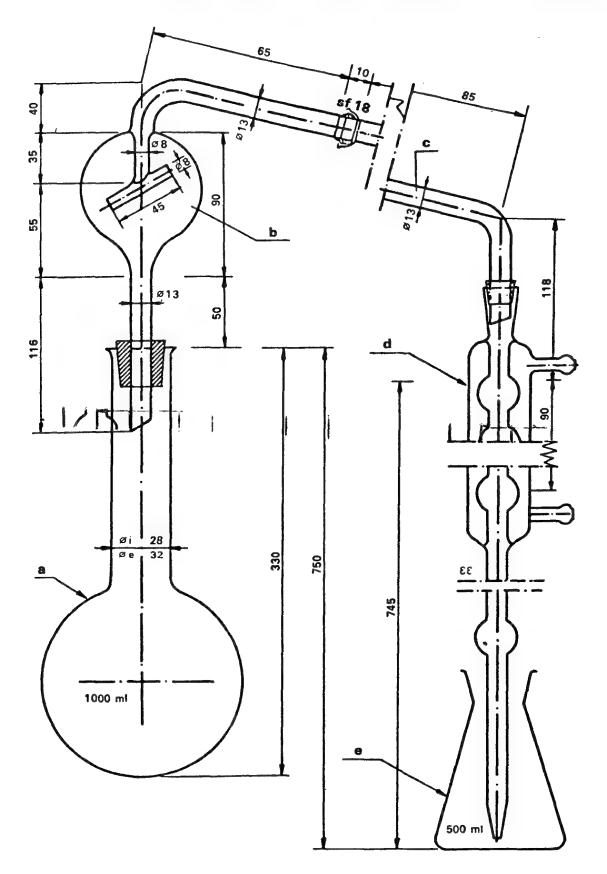


Figura 3

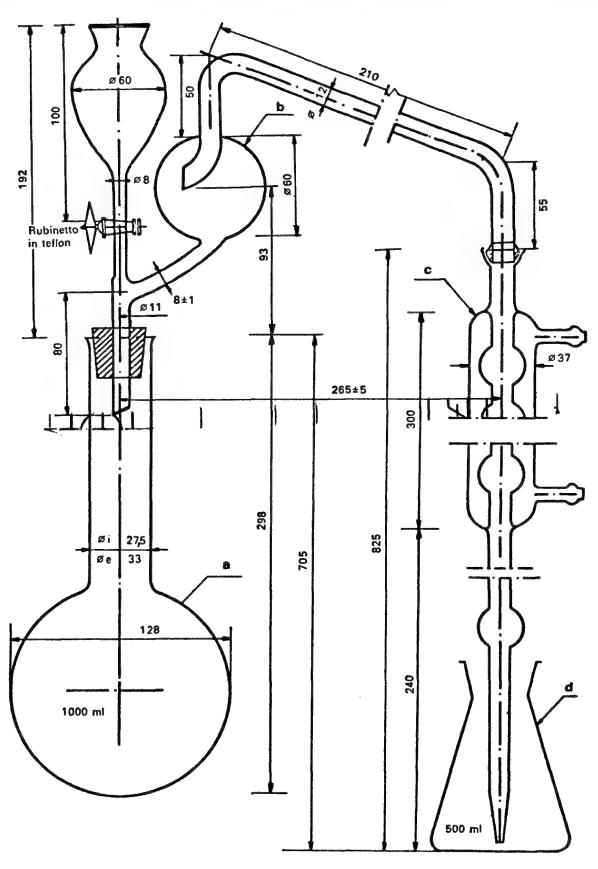


Figura 4

### Legenda delle figure 1,2,3 e 4

#### Figura 1

- a) Pallone da 1000 ml, a fondo tondo ed a collo lungo con bordo svasato.
- b) Tubo di alimentazione (bolla da distillazione) con bolla di sicurezza, munito di un giunto sferico "18" all'uscita (questo giunto sferico per il raccordo al refrigerante può essere so stituito da un appropriato raccordo in gomma).
- c) Imbuto, a rubinetto in teflon, per l'introduzione dell'idrossido di sodio (il rubinetto può essere rimpiazzato da un raccordo in gomma munito di una pinza di Hofmann).
- d) Refrigerante a bolle (sei) con giunto sferico "18" all'entrata e raccordato all'uscita ad una allunga in vetro per mezzo di un tubo di gomma. Quando il raccordo al tubo di alimentazio ne è realizzato con un tappo di gomma forato il giunto sferi co sarà sostituito da un collo svasato di appropriato diametro.
- e) Bevuta da 500 ml per la raccolta del distillato.

L'apparecchio è realizzato in vetro che non ceda sostanze alcaline al distillato nelle condizioni di utilizzazione.

#### Figura 2

- a) Pallone da 1000 ml a fondo tondo ed a collo corto con giunto sferico "35".
- b) Tubo di alimentazione (bolla da distillazione) con bolla di si curezza, munito di un giunto sferico "35" all'entrata e di un giunto sferico "18" all'uscita e collegato, su di un lato, ad un imbuto con rubinettò in teflon per l'introduzione dell'idros sido di sodio.
- c) Refrigerante a bolle (sei) con giunto sferico "18" all'entrata e collegato all'uscita per mezzo di un piccolo raccordo in gomma, ad una allunga in vetro.
- d) Bevuta da 500 ml per la raccolta del distillato.

L'apparecchio è realizzato in vetro che non ceda sostanze alcaline al distillato nelle condizioni di utilizzazione.

### Figura 3

- a) Pallone da 1000 (750) ml, a fondo tondo ed a collo lungo con bordo svasato.
- b) Tubo di alimentazione (bolla da distil·lazione) con bolla di si curezza munito di giunto sferico "18" all'uscita.
- c) Tubo di raccordo a gomito con giunto sferico "18" all'entrata e tagliato "becco di flauto" all'uscita per la giunzione al refrigerante (il raccordo al tubo di alimentazione può essere ugualmente realizzato con un tubo di gomma al posto del giunto sferico).
- d) Refrigerante a bolle (sei) collegato all'uscita per mezzo di un tubo di gomma ad una allunga in vetro.
- e) Bevuta da 500 ml per la raccolta del distillato.

L'apparecchio è realizzato in vetro che non ceda sostanze alcaline al distillato nelle condizioni di utilizzazione.

### Figura 4

- a) Pallone da 1000 ml a fondo tondo ed a collo lungo con bordo sva sato.
- b) Tubo di alimentazione (bolla da distillazione) con bolla di si curezza e giunto sferico "18" all'uscita e collegato, su di un lato, ad un imbuto con rubinetto in teflon per l'introduzione dell'idrossido di sodio (al posto del giunto sferico si può uti lizzare un appropriato raccordo in gomma; il rubinetto può essere sostituito da un piccolo tubo di gomma munito di una appro priata pinza di Hofmann).
- c) Refrigerante a bolle (sei) con giunto sferico "18" all'entrata e collegato all'uscita, per mezzo di un tubo di gomma ad una allunga in vetro (quando il raccordo al tubo di alimentazione è realizzato per mezzo di un tubo di gomma, il giunto sferico sarà sostituito da un collo svasato di diametro appropriato).
- d) Bevuta da 500 ml per la raccolta del distillato.

L'apparecchio è realizzato in vetro che non ceda sostanze alcaline al distillato nelle condizioni di utilizzazione.

### Metodo 2.2.

### DETERMINAZIONE DELL'AZOTO NITRICO ED AMMONIACALE

### Metodo 2.2.1

### DETERMINAZIONE DELL'AZOTO NITRICO ED ALMONIACALE SECONDO ULSCH

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto nitrico ed ammoniacale con riduzio ne dei nitrati secondo Ulsch.

### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo è applicabile a tutti i concimi azotati, compresi i concimi composti, in cui l'azoto si trova esclusivamente sotto forma nitrica o sot to forma ammoniacale e nitrica.

#### 3. PRINCIPIO

Riduzione dei nitrati e dei nitriti eventualmente presenti allo stato di ammoniaca per mezzo di ferro metallico in ambiente acido. Spostamento dell'ammoniaca per addizione di un eccesso di idrossido di sodio; distillazione e fissazione dell'ammoniaca in un volume noto di acido solforico titolato. Titolazio ne dell'eccesso di acido solforico con una soluzione di idrossido di sodio o di potassio di normalità no ta.

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anıdri de carbonica e da composti azotati qualsiasi.

- 4.1. Acido cloridrico diluito : 1 volume di HCl (d=1,18) più un volume di acqua.
- 4.2. Soluzione titolata di acido solforico: 0,1 N.
- 4.3. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati : 0,1 N.

- 4.4. Soluzione di acido solforico contenente circa il 30 % di  $H_2SO_4$  (p/v), esente da ammoniaca.
- 4.5. Ferro ridotto all'idrogeno (la quantità prescritta di ferro deve poter ridurre almeno 0,05 g di azoto nitrico).
- 4.6. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d=1,33).
- 4.7. Soluzioni di indicatore.
- 4.7.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido disodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con 2 volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina: utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.7.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Scidgliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcool etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

- 4.8. Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.
- 4.9. Nitrato di sodio per analisi.
- 5. APPARECCHIATURA

Vedi metodo 2.1.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

### 7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'anali si vedi metodo 2.1.

### 7.2. <u>Analisi della soluzione</u>

Mettere nella bevuta di raccolta del distillato la quantità esattamente misurata della soluzione di aci do solforico titolato indicata nella tabella n. 1 del metodo 2.1., variante "a", aggiungere poi la quantità appropriata della soluzione di indicatore scelto (4.7.1 o 4.7.2).

Per mezzo di una pipetta di precisione prelevare, se condo le indicazioni della tabella 1 del metodo 2.1, variante "a", una parte aliquota della soluzione limpi da e introdurla nel pallone dell'apparecchio da distil lazione. La quantità di azoto da considerare è data dalla somma azoto nitrico + azoto ammoniacale.

Aggiungere 350 ml di acqua, 20 ml della soluzione di aci do solforico al 30 % (4.4), agitare ed aggiungere 5 g di ferro ridotto (4.5). Lavare il collo del pallone per mezzo di una spruzzetta con qualche ml di acqua e chiu dere il pallone con un piccolo imbuto di vetro a gambo lungo. Scaldare su bagnomaria bollente per un'ora e la vare poi il gambo dell'imbuto con qualche ml di acqua.

Collegare l'apparecchio da distillazione, avendo cura che l'estremità dell'allunga collegata all'uscita del refrigerante sia immersa nell'acido titolato posto nel la bevuta di raccolta del distillato. Prendendo le pre cauzioni necessarie per impedire qualsiasi perdita di ammoniaca, aggiungere al contenuto del pallone da distillazione 50 ml della soluzione concentrata di idros sido di sodio (4.6.) o 60 ml di questa stessa soluzione quando si siano impiegati per la dissoluzione del campione i 20 ml della soluzione di acido cloridrico (4.1). Distillare quindi l'ammoniaca secondo le indica zioni del metodo 2.1

# 7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

### 7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una parte aliquota di una soluzione di fresco preparata di nitrato di sodio (4.9) contenente da 0,045 g a 0,050 g di azoto.

#### 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azo to nitrico o di azoto ammoniacale e nitrico riuniti, contenuta nel concime tal quale.

Metodo 2.2.2.

### DETERMINAZIONE DELL'AZOTO NITRICO E D AMMONIACALE SECONDO ARNO

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazio ne dell'azoto nitrico ed ammoniacale con riduzione dei nitrati secondo Arno (modificato per le tre varianti "a", "b" e "c").

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Vedi metodo 2.2.1.

### 3. PRINCIPIO

Riduzione dei nitrati e dei nitriti eventualmente presenti allo stato di ammoniaca in soluzione acquosa neu tra, per mezzo di una lega metallica composta per il 60 % di rame (Cu) e per il 40 % di magnesio (MgCl) (lega di Arnd) in presenza di cloruro di magnesio (MgCl).

Distillazione e fissazione dell'ammoniaca in un volume noto di acido solforico titolato; titolazione dello eccesso di acido solforico con una soluzione di idrossido di sodio o di potassio di normalità nota.

### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

4.1. Acido cloridrico diluito : 1 volume di HCl (d=1,18) più un volume di acqua.

- 4.2. Soluzione titolato di acido solfo rico : 0,1 N per la variante "a" Soluzione titolata di idrossido di 4.3. sodio o di potassio, esente da car bonati : 0,1 N Soluzione titolata di acido solfo-4.4. rico: 0,2 N per la variante "b" (vedi nota 2 al meto Soluzione titolata di idrossido di 4.5. do 2.1.). sodio o di potassio, esente da car bonati : 0,2 N 4.6. Soluzione titolata di acido solfoper la variante "c" rico: 0,5 N (vedi nota 1 al meto Soluzione titolata di idrossido di do 2.1.). 4.7.
- 4.8. Soluzione di idrossido di sodio. circa 2 N

sodio o di potassio, esente da car-

- 4.9. Lega di Arnd, per analisi, granulometria inferiore a 1,0 mm.
- 4.10. Soluzione di cloruro di magnesio al 20 %.

Sciogliere in una bevuta da 1 l 200 g di cloruro di magnesio (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) per analisi con circa 600-700 ml di acqua. Per impedire la formazione di schiuma aggiungere 15 g di solfato di magnesio (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O). Dopo soluzione aggiungere 2 g di ossido di magnesio e qualche frammento di pietra pomice: concentrare, per ebollizione la sospensione fino a circa 200 ml(si eliminano così le eventuali tracce di ammoniaca presenti nei reattivi). Dopo raffreddamento portare al volume di 1 l e filtrare.

### 4.11. Soluzioni di indicatore

bonati:0,5 N

### 4.11.1. Indicatore misto

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso di metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B. Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e ver de in soluzione alcalina: utilizzarne 0,5 ml (10 goc ce).

4.11.2. Soluzione di indicatore "rosso metile"

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alco-l etilico a 95°C portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicato re (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

4.11.3. Soluzione di indicatore "rosso Congo"

Sciogliere 3 g di rosso Congo in 1 l di acqua calda e filtrare, se necessario, dopo raffreddamento.Questo indicatore può essere usato al posto dei due precedenti, nella neutralizzazione degli estratti acidi prima della distillazione, usandone 0,5 ml dgni 100 ml di soluzione da neutralizzare.

- 4.12. Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.
- 4.13. Nitrato di sodio per analisi.
- 5. APPARECCHIATURA

Vedi metodo 2.1.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi
  Vedi metodo 2.1.

## 7.2. Analisi della soluzione

Secondo la variante scelta, mettere nella bevuta di raccolta del distillato la quantità esattamente misurata della soluzione di acido solforico titolato indicata nella tabella n. 1 del metodo 2.1., aggiungere la quantità appropriata dell'indicatore scelto (4.11.1 o 4.11.2.) ed eventualmente acqua per ottenere un volume di almeno 50 ml. Sistemare la bevuta di raccolta del distillato in modo che l'allunga collegata all'uscita del refrigerante sia immersa nella soluzione acida.

Per mezzo di una pipetta di precisione prelevare, se condo le indicazioni della tabella n. 1 del metodo 2.1. una parte aliquota della soluzione limpida e trasferirla nel pallone da distillazione dell'apparecchio.

Aggiungere acqua fino ad un volume di circa 350 ml (vedi nota 1), 10 g di lega di Arnd (4.9.) 50 ml del la soluzione di cloruro di magnesio (4.10) e qualche frammento di pietra pomice (4.12.) Raccordare rapida mente il pallone all'apparecchio da distillazione e scaldare leggermente per 30 minuti; aumentare poi la fiamma e distillare l'ammoniaca prolungando l'opera zione per circa un'ora. Trascorso questo tempo il re siduo nel pallone deve avere una consistenza sciroppo sa. Terminata la distillazione, titolare la quantità di acido in eccesso nella bevuta di raccolta del distillato secondo le indicazioni del metodo 2.1.

#### Nota 1

Quando la soluzione del concime è acida (aggiunta dei 20 ml di HCl 1+1 (4.1.) prevista per il metodo di solubilizzazione) si neutralizzerà la parte aliquota pre levata per l'analisi nel modo seguente : aggiungere, nel pallone da distillazione contenente la parte aliquota prelevata, circa 250 ml di acqua, la quantità necessaria di una delle soluzioni di indicatore (4.11.1., 4.11.2. o 4.11.3) ed agitare con cura. Neutralizzare usando la soluzione 2 N di idrossido di sodio (4.8.) ed acidificare nuovamente con una goccia della soluzione di HCl (4.1). Procedere poi come indicato in seguito.

## 7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

## 7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applica zione della tecnica utilizzando una parte aliquota di una soluzione di fresco preparata di nitrato di sodio (4.13) contenente da 0,050 g a 0,150 g di azoto nitrico in funzione della variante scelta.

#### 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Vedi metodo 2.2.1. secondo Ulsch.

#### Metodo 2.2.3.

#### DETERMINAZIONE DELL'AZOTO NITRICO EL AMMONIACALE SECONDO DEVARDA

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazio ne dell'azoto nitrico ed ammoniacale con riduzione dei nitrati secondo Devarda modificato per le varianti "a", "b" e "c").

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Yedi metodo 2.2.1.

#### 3. PRINCIPIO

Riduzione dei nitrati e dei nitriti eventualmente pre senti allo stato di ammoniaca in soluzione fortemente alcalina, per mezzo di una lega metallica composta per il 45 % di alluminio (Al), per il 5 % di zinco (Zn) e per il 50 % di rame (Cu) (lega di Devarda). Distillazione e fissazione dell'ammoniaca in un volume noto di acido solforico titolato; titolazione dell'eccesso di acido solforico con una soluzione di idrossido di sodio o di potassio di normalità nota.

per la variante

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anı dride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

- 4.1. Acido cloridrico diluito : 1 volume di HCl (d=1,18) più 1 volume di acqua.
- 4.2. Soluzione titolata di acido solforico; O,1 N;

4.3. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonatii: 0,1 N

- 4.4. Soluzione titolata di acido solforico;)
  0,2 N;
  (per la variante
- 4.5. Soluzione titolata di idrossido di so di o di potassio esente da carbonati: (vedinota 2 al metodo 2.1).
- 4.6. Soluzione titolata di acido solforico; 0,5 N;

4.7. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio esente da carbonati:
0,5 N

4.8. Lega di Devarda, per analisi:

#### Granulometria:

- = da 90 a 100 % inferiore a 0,25 mm,
- = da 50 a 75 % inferiore a 0,075 mm.

Si consigliano confezioni da non più di 100 g.

- 4.9. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d=1,33).
- 4.10. Soluzioni di indicatore.
- 4.10.1. Indicatore misto.

Soluzione A: Sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e porta re al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B : Sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare un volume della soluzione A con 2 volumi della soluzione B.

Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione al calina: utilizzame 0,5 ml (10 gocce).

4.10.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95 ° portare a 100 ml con acqua
e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo
indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del preceden
te.

- 4.11. Alcol etilico a 95-96°.
- 4.12. Nitrato di sodio per analisi.
- 5. APPARECCHIATURA

Vedi metodo 2.1.

- Apparecchio per distillazione consistente in un pal lone di capacità conveniente, a fondo tondo, collega to ad un refrigerante per mezzo di una bolla da distillazione con dispositivo efficace contro il trasci namento di liquido e munito, inoltre, sulla bevuta di raccolta del distillato, di un gorgogliatore ad acqua per impedire eventuali perdite di ammoniaca. Il tipo di apparecchio approvato per questa determinazione è riportato e descritto con tutte le caratteristiche di costruzione nella figura 5.
- 5.2. Pipette di precisione da 10,20, 25, 50,100 e 200 ml.
- 5.3. Pallone tarato da 500 ml.
- 5.4. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

  Vedi metodo 2.1. \* dosaggio dell'azoto ammoniacale".

## 7.2. Analisi della soluzione

La quantità di azoto nitrico presente nella parte aliquota prelevata per l'analisi non deve superare la quantità massima risultante dalla tabella n.1.

Secondo la variante scelta, trasferire nella bevuta di raccolta del distillato la quantità esattamente misurata della soluzione titolata di acido solforico indicata nella tabella n. 1 del metodo 2.1. Aggiunge re la quantità prescritta della soluzione di indicatore scelta (4.10.1. o 4.10;2) e, eventualmente, acqua fino al volume di almeno 50 ml. Sistemare la bevuta di raccolta del distillato in modo che l'allunga collegata all'uscita del refrigerante sia immersa nella soluzione acida; riempire il gorgogliatore di acqua distillata.

Per mezzo di una pipetta di precisione prelevare, se condo le indicazioni della tabella n. 1 del metodo 2.1, una parte aliquota della soluzione limpida e trasferirla nel pallene da distillazione dell'apparec chio.

Aggiungere acqua fino ad un volume di 250-300 ml, 5 ml di alcool etilico (4.11.) e 4 g della lega di Devarda (4.8.) (vedi nota 2).

Prendendo le precauzioni necessarie per evitare perdite di ammoniaca, aggiungere al pallone circa 30 ml
della soluzione di idrossido di sodio al 30% (4.9) ed
eventualmente, nel caso di solubilizzazione acida del
campione, una quantità supplementare sufficiente a neu
tralizzare la quantità di acido cloridrico (4.1)pre
sente nella parte aliquota prelevata per l'analisi.
Congiungere il pallone da distillazione all'apparecchio,
assicurarsi della tenuta dei raccordi ed agitare il
pallone con precauzione per mescolare il contenuto.

Scaldare quindi a fiamma moderata in modo che lo sviluppo di idrogeno diminuisca sensibilmente in circa

mezz'ora e che il liquido nel pallone cominci a bolire. Continuare la distillazione aumentando la fiam ma e cercando che almeno 200 ml distillino in circa 30 minuti (non sorpassare i 45 minuti di distillazione).

Così terminata la distillazione, si stacca dall'appa recchio la bevuta di raccolta del distillato, si lava accuratamente l'allunga ed il gorgogliatore, re cuperando quantitativamente il liquido in esso contenuto che, assieme alle acque di lavaggio, verrà aggiunto al distillato. Si titola quindi l'eccesso di acido nella bevuta di raccolta secondo il metodo 2.1.

#### Nota 2

In presenza di sali di calcio, come nel caso del nitrato di calcio e del nitrato ammonico con calcare, conviene aggiungere, prima della distillazione e per ogni grammo di concime presente nella soluzione,0,700 g di fosfato di sodio (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) per impedire la for mazione di Ca(OH)<sub>2</sub>.

## 7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

## 7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una parte aliquota di una soluzione di fresco preparata di nitrato di sodio (4.12) contenente da 0,050 g a 0,150 g di azo to nitrico in funzione della variante scelta.

## 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Vedi metodo 2.2.1.

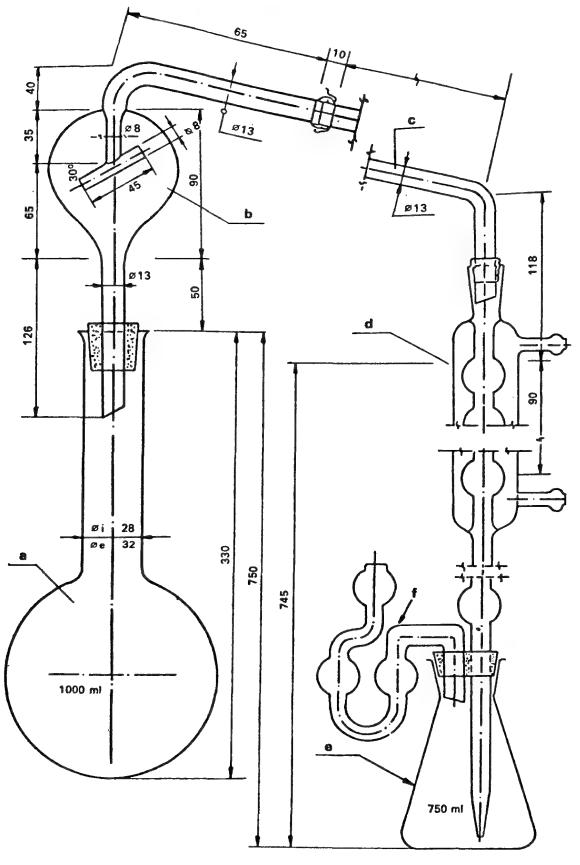


Figura 5

## Legenda della figura 5

- a) Pallone da 1000 ml, a fondo tondo ed a collo lungo con bordo svasáto.
- b) Tubo di alimentazione (bolla da distillazione) con bolla di sicurezza munito di giunto sferico "18" all'uscita.
- c) Tubo di raccordo a gomito, con giunto sferico "18" all'entra ta e tagliato a "becco di flauto" all'uscita per la giunzione al refrigerante.
  - (Il raccordo al tubo di alimentazione può essere ugualmente realizzato con un tubo di gomma al posto del giunto sferico).
- d) Refrigerante a bolle (sei) collegato all'uscita per mezzo di un tubo di gomma ad una allunga in vetro montata su di un tap po di gomma che porta a sua volta un gorgogliatore.
- e) Bevuta da 750 ml per la raccolta del distillato.
- f) Gorgogliatore ad acqua per evitare perdite di ammoniaca.

  L'apparecchio è realizzato in vetro che non ceda sostanze alcaline al distillato nelle condizioni di utilizzazione:

#### Metodi 2.3

#### DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE

#### Metodo 2.3.1

## DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE NELLA CALCIOCIANAMIDE ESENTE DA NITRATI

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determina zione dell'azoto totale nella calciocianamide esente da nitrati.

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente alla calciocianamide esente da nitrati.

#### 3. PRINCIPIO

Dopo l'attacco secondo Kjeldahl, l'azoto ammoniacale formatosi viene spostato dalla soluzione mediante aggiunta di idrossido di sodio, distillato, raccolto e dosato in una soluzione titolata di acido solforico.

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata esente da anıdri de carbonica e da composti azotati qualsiasi.

- 4.1. Acido solforico diluito (d=1,54) (1+1 in volume).
- 4.2. Solfato di potassio per analisi.
- 4.3. Catalizzatore.

Ossido di rame (CuO): da 0,3 a 0,4gper determinazione od una quantità equivalente di solfato di rame idrato (CuSO<sub>A</sub>• 5H<sub>2</sub>O) pari a 0,95 - 1,25 g per determinazione

- 4.4. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d=1,33).
- 4.5. Soluzione titolata di acido solforico: 0,1 N per la variante
- 4.6. Soluzione titolata di idrossido di so- dio o di potassio, esente da carbonati; 0,1 N
- 4.7. Soluzione titolata di acido solforico: 0,2 N

4.8. Soluzione titolata di idrossido di so dio o di potassio, esente da carbonati: 0,2 N

4.9. Soluzione titolata di acido solforico )

4.10 Soluzione titolata di idrossido di so dio e di potassio, esente da carbona ti: 0,5 N

per la variante
"b"
(vedi nota 2, al
metodo 2.1)

per la variante
"c"
(vedi nota 2,al me
todo 2.1)

- 4.11. Soluzioni di indicatore
- 4.11.1. Indicatore misto.

0,5 N

Soluzione A: Sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml

di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con 2 volumi della soluzione B. Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina: utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.11.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

- 4.12. Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.
- 4.13. Solfocianuro di potassio per analisi.
- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Apparecchio da distillazione (vedi metodo 2.1).
- 5.2. Pallone Kjeldahl di capacıtà conveniente, a collo lungo.
- 5.3. Pallone tarato da 250 ml.
- 5.4. Pipette di precisione da 50, 100 e 200 ml.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Preparazione della soluzione da sottopome all'analisi

Pesare a + 0,001 g, 1 g del campione e trasferirlo in un pallone di Kjeldahl; aggiungere 50 ml di acido solforico diluito (4.1.), da 10 a 15 g di solfato di potassio (4.2.) ed il catalizzatore previsto (4.3). Scaldare lentamente per scacciare l'acqua e mantenere ad ebollizione moderata per due ore; lasciare raffredda re e diluire con 100-150 ml di acqua. Raffreddare ancora, travasare quantitativamente la sospensione in un pallone tarato da 250 ml, portare a volume con acqua,

omogeneizzare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

## 7.2. Analisi della soluzione

Con pipetta tarata di precisione prelevare, secondo la variante scelta (vedi metodo 2.1), una parte aliquota della soluzione filtrata pari a 50,100 o 200 ml e distillare l'ammoniaca secondo il metodo 2.1. avendo cura di aggiungere al pallone da distillazione una quantità sufficiente della soluzione di NaOH (4.4) così da assicurarne la presenza in forte eccesso.

## 7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

## 7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon fun zionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una parte aliquota, corrispon dente circa alla concentrazione in azoto del campione di una soluzione titolata di solfocianuro di potassio (4.13)

#### 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azo to nel concime, tal quale è stato ricevuto per l'analisi utilizzando le formule seguenti:

variante "a":  $N \% = (50-A) \times 0.7$ 

variante "b":  $N\% = (50-A) \times 0.7$ 

variante "c": $N \% = (35-A) \times 0.875$ 

dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo 2.1.

#### Metodo 2.3.2

#### DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE NELLA CALCIOCIANAMIDE NITRATA

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazio ne dell'azoto totale nella calciocianamide nitrata.

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica alla calciocianamide contenente nitrati.

#### 3. PRINCIPIO

L'attacco diretto secondo Kjeldahl non è applicabile alla calciocianamide contenente nitrati. Per questo mo tivo i nitrati sono ridotti ad ammoniaca, prima dello attacco, per mezzo di ferro metallico e di cloruro stan noso.

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata esente da anidride carbonica e da composti azotati gualsiasi.

- 4.1. Acido solforico concentrato (d=1,84).
- 4.2. Polvere di ferro ridotto all'idrogeno, per analisi.
- 4.3. Solfato di potassio, per analisi.
- 4.4. Soluzione titolata di acido solforico: 
  O,1 N

  per la variante
  "a"
- 4.5. Soluzione titolata di idrossido di so di o di potassio esente da carbonati: (metodo 2.1.).

  0.1 N
- 4.6. Soluzione titolata di acido solforico: per la variante "b"

  4.7. Soluzione titolata di idrossido di so- (vedi nota 2 al
- 4.7. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati;
  0,2 N (vedi nota 2 al metodo 2.1.)
- 4.8. Soluzione titolata di acido solforico : 0,5 N per la variante "c"
- o di potassio, esente da carbonati : metodo 2.1).
- 4.10. Soluzione di indicatore.
- 4.10.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sclogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare a volume di 1 l con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con 2 volumi della soluzione B. Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina: utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.10.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di **alcol** et<u>i</u> lico a 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore ( da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

4.11. Soluzione di cloruro stannoso

Sciogliere 120 g di SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O per analisi in 400 ml di acido cloridrico concentrato puro (d=1,18) e portare a 1 l con acqua. La soluzione deve essere perfettamente limpida e preparata prima dell'uso. E' indispensabile verificare il potere riducente del cloruro stannoso.

Nota

Sciogliere 0,5 g di SnCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O in 2 ml di acido cloridrico concentrato puro (d=1,18) e portare a 50 ml con acqua. Aggiungere poi 5 g di sale di Seignette per analisi (tartrato doppio di sodio e di potassio) più una quantità sufficiente di carbonato di sodio per analisi per rendere la soluzione alcalina al tornasole.

Titolare con una soluzione di lodio 0,1 N in presenza di salda d'amido come indicatore . 1ml di soluzione di lodio 0,1 N corrisponde a 0,01128 g di SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O.

Almeno 1'80 % dello stagno totale presente nella soluzione così preparata deve trovarsi allo stato bivalente. Per la titolazione si dovranno quindi utilizzare almeno 35 ml di soluzione di iodio 0,1 N.

4.12. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d=1,33).

4.13. Soluzione campione nitrico-ammoniacale.

Pesare 2,500 g di nitrato di potassio per analisi e 10,160 g di solfato dammonio per analisi e trasferirli in un pallone tarato di precisione da 250 ml. Sciogliere con acqua e portare a volume : 1 ml di questa soluzione contiene 0,010 g di azoto..

- 4.14. Pietra pomice, in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.
- 5. APPARECCHIATURA

Vedi metodo 2.3.1.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- Preparazione della soluzione da sottoporre all analisi 7.1. Pesare con l'approssimazione di 0,001 g, 1g del campione e trasferirlo in un pallone di Kjeldahl. Aggiungere 0,5 g di polvere di ferro (4.2) e 50 ml della soluzione di cloruro stannoso (4.11), agitare e lasciare riposare per mezz'ora. Durante questo periodo agitare dopo 10 e 20 minuti Aggiungere in seguito 10 g di solfato di potas sio (4.3) e 30 ml di acido solforico (4.1); portare a ebollizione e proseguire l'attacco per un'ora dopo la comparsa dei fumi bianchi. Lasciare raffreddare e dilui re con 100-150 ml di acqua [invece di travasare in pallone tarato la sospensione per applicare poi le varianti "a", "b" o "c" descritte nel metodo 2.1, l'azoto ammonia cale di questa soluzione può essere direttamente distilla to dopo aver aggiunto un forte eccesso di soluzione idrossido di sodio (4.12)]. Travasare quantitativamente la sospensione in pallone tarato da 250 ml, raffreddare. portare a volume con acqua, agitare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

## 7.2. <u>Analisi della soluzione</u>

Prelevare, servendosi di una pipetta tarata di precisio ne, seguendo la variante "a", "b" o "c" descritta nel metodo 2.1, 50, 100 o 200 ml della soluzione così ottenuta. Distillare l'ammoniaca come indicato al metodo 2.1, avendo cura di aggiungere al pallone da distillazione un forte eccesso della soluzione di idrossido di sodio (4.12).

## 7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

## 7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon fun zionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando parti aliquote della soluzione campione (4.13) contenente quantita' di azoto ammoniaca le e nitrico paragonabili alle quantità di azoto nitrico e cianamidico contenute nella calciocianamide nitrata.

Per ottenere ciò usare nel pallone di Kjeldahl, un prelievo iniziale di 20 ml della soluzione c ampione (4.13).

Effettuare l'analisi seguendo la tecnica descritta ai punti 7.1 e 7.2.

#### 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azo to totale nel concime tal quale utilizzando le formule seguenti:

variante "a" : N % =  $(50 - A) \times 0.7$ variante "b" : N % =  $(50 - A) \times 0.7$ variante "c" : N % =  $(35 - A) \times 0.875$ 

dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo 2.1.

Metodo 2.3.3.

#### DETERMINAZIONE DELL'AZOTO TOTALE NELL'UREA

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto totale nell'urea.

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo di applica esclusivamente all'urea esente da nitrati.

per la variante

per la variante

#### 3. PRINCIPIO

Per ebollizione, in presenza di acido solforico, l'urea è trasformata quantitativamente in ammoniaca; l'azoto ammoniacale formatosi viene spostato dalla soluzione me diante aggiunta di idrossido di sodio, distillato, raccolto e dosato in una soluzione titolata di acido solforico.

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata esente da anidride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

- 4.1. Acido solforico concentrato (d=1,84).
- 4.2. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30 % di NaOH (d = 1,33).
- 4.3. Soluzione titolata di acido solforico:

  0,1 N

  per la variante

  " a "

  4.4. Soluzione titolata di idrossido di sodio (metodo 2.1.).

o di potassio, esente da carbonati:0,1 N

- 4.5. Soluzione titolata di acido solforico: 0,2 N
- 4.6. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati:0,2 N (vedi nota 1 al metodo 2.1.).
- 4.7. Soluzione titolata di acido solforico: 0,5 N
- 4.8. Soluzione titolata di idrossido di sodio (vedi nota 1 al o di potassio, esente da carbonati:0,5 N metodo 2.1.).
- 4.9. Soluzioni di indicatore.

#### 4.9.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con due volumi del la soluzione B. Questo indicatore è violetto in soluzio ne acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina: utilizzarne 0,5 ml (10 gocce). 4.9.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

- 4.10. Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.
- 4.11. Urea per analisi.
- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Apparecchio da distillazione (vedi metodo 2.1).
- 5.2. Pallone tarato da 500 ml.
- 5.3. Pipette di precisione da 25,50 e 100 ml.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Preparazione della soluzione

Inumidire 2,5g del campione pesati a ± 0,001 g con 20 ml di acqua in un pallone di Kjeldahl da 300 ml. Aggiungere, agitando, 20 ml di acido solforico concentrato (4.1) e qualche pallina di vetro per facilitare l'ebollizione. Per evitare eventuali spruzzi, chiudere il collo del pallone con un piccolo imbuto a gambo lungo e scaldare quindi, dapprima dolcemente, poi vivamente, fino a sviluppo di fumi bianchi (da 30 a 40 minuti).

Dopo raffreddamento diluire con 100-150 ml di acqua. Travasare quantitativamente il liquidò in un pallone tarato da 500 ml trascurando l'eventuale insolubile; lasciare raffreddare a temperatura ambiente. Portare poi a volume con acqua, omogeneizzare e, se necessario, filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

## 7.2. Analisi della soluzione

Con pipetta tarata di precisione prelevare, secondo la variante scelta (vedi metodo 2.1) una parte aliquota del la soluzione limpida pari a 25,50 o 100 ml e distillare l'ammoniaca secondo il metodo 2.1, avendo cura di ag-

giungere al pallone da distillazione una quantità sufficiente della soluzione di NaOH (4.2) così da assicurarne la presenza in forte eccesso.

## 7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

## 7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon fun zionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una parte aliquota di una soluzione preparata di fresco, di urea per analisi (4.11).

#### 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azoto nel concime tal quale è stato ricevuto per l'analisi, utilizzando le formule seguenti:

variante "a" : N % = (50 - A) x 1,12, variante "b" : N % = (50 - A) x 1,12, variante "c" : N % = (35 - A) x 1,40.

dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo 2.1.

#### Metodo 2.4

#### DETERMINAZIONE DELL'AZOTO CIANAMIDICO

## 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dell'azoto cianamidico.

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo è applicabile alla calciocianamide ed alla calciocianamide nitrata.

#### 3. PRINCIPIO

Lazoto cianamidico è precipitato sotto forma di composto argentico e dosato nel precipitato secondo il metodi Kjeldahl.

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anidride carbonica e da composti azotati qualsiasi.

- 4.1. Acido acetico glaciale.
- 4.2. Soluzione di ammoniaca al 10 % (d=0,96).
- 4.3. Soluzione d'argento ammoniacale secondo Tollens.

Mescolare 500 ml di una soluzione di nitrato di argento al 10 % in acqua con 500 ml della soluzione di ammonia ca al 10 % (4.2).

Non esporre inutilmente questa soluzione all'azione del la luce, non scaldare senza necessità e conservare, nella misura del possibile, al riparo dell'aria. La soluzione si conserva abitualmente! per anni e, fino a che si man tiene limpida, il reattivo è di buona qualità.

- 4.4. Acido solforico concentrato (d=1,84).
- 4.5. Solfato di potassio per analisi.
- 4.6. Catalizzatore.

Ossido di rame (CuO): da 0,3 a 0,4 g per determinazione, od una quantità equivalente di solfato di rame idrato (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) pari a 0,95 - 1,25 g per determinazione.

- 4.7. Soluzione di idrossido di sodio, esente da ammoniaca, contenente circa il 30% di NaOH (d=1,33).
- 4.8. Soluzione titolata di acido solforico: 0,1 N.
- 4.9. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati : 0,1 N.
- 4.10 Soluzioni di indicatore
- 4.10.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B: sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con due volumi della soluzione B. Questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina: utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.10.2. Soluzione di indicatore "rosso metile".

Sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, portare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (da 4 a 5 gocce) al posto del precedente.

- 4.11. Pietra pomice in frammenti piccoli, lavata in HCl e calcinata.
- 4.12. Solfocianuro di potassio per analisi.
- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Apparecchio da distillazione (vedi metodo 2.1).
- 5.2. Pallone tarato da 500 ml ( per esempio: pallone tarato di Stohmann).
- 5.3. Pallone di Kjeldahl di capacità conveniente, a collo lungo (300 o 500 ml).
- 5.4. Pipetta di precisione da 50 ml.
- 5.5. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Misure di sicurezza \_

Quando si impieghi qualsiasi soluzione ammoniacale di argento, è prescritto strettamente di portare occhiali di sigurezza. Dal momento in cui si dovesse formare alla superficie della soluzione una fine pellicola, è possibile che si produca agitando la soluzione, una esplosione. E' di rigore quindi la più grande circospezione.

## 7.2. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

Pesare, a+ 0,001 g, 2,5 g del campione e trasferirli in un piccolo mortaio di vetro; servendosi del pestel lo spappolare con acqua per tre volte, decantando ogni volta il liquido in un pallone tarato di Stohmann da 500 ml. Lavare, servendosi di una spruzzetta, il morta io,il pestello e l'imbuto adoperato nell'operazione in modo da trasferire quantitativamente la sostanza nel pallone tarato. Aggiungere nel pallone acqua fino a circa 400 ml, poi 15 ml di acido acetico glaciale (4.1). Agitare, in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto, per due ore.

Portare quindi al volume di 500 ml con acqua, omogeneiz zare e filtrare per filtro asciutto in recipiente asciutto.

L'analisi dovrà essere continuata il più rapidamente possibile.

## 7.3. Analisi della soluzione

Con pipetta di precisione prelevare 50 ml del filtrato e trasferirli in un bicchiere da 250 ml.

Alcalinizzare leggermente con la soluzione di ammonia ca (4.2.) ed aggiungere, agitando, 30 ml della soluzione di argento ammoniacale secondo Tollens (4.3.), calda per precipitare il composto argentico giallo della cianamide.

Lasciare riposare fino all'indomani, filtrare e lavare il precipitato con acque fredda fino a scomparsa della ammoniaca nel filtrato.

Introdurre quindi, ancora umidi filtro e precipitato in un pallone di Kjeldahl, aggiungervi da 10 a 15 g di solfato di potassio (4.5), il catalizzatore (4.6) nella do se prescritta e quindi 50 ml di acqua e 25 ml di acido solforico concentrato (4.4).

Scaldare lentamente, agitando leggermente, fino ad ebollizione incipiente. Aumentare la fiamma e far bollire fino a quando il contenuto del pallone sia incolore o leggermente verde.

Prolungare ancora l'ebollizione per un'ora, poi lascia re raffreddare.

Travasare quantitativamente il liquido dal pallone di attacco al pallone da distillazione, aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.11) e diluire con acqua fino a circa 350 ml. Omogeneizzare e raffreddare.

Distillare l'ammoniaca secondo il metodo 2.1, variante "a", avendo cura di aggiungere al pallone da distillazione una quantità sufficiente della soluzione di NaOH (4.7) così da assicurarne la presenza in forte eccesso.

## 7.4. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

## 7.5. Prova di controllo

Prima di effettuare le analisi, controllare il buon fun zionamento dell'apparecchio e la corretta applicazione della tecnica utilizzando una parte aliquota, corrispon dente a 0,05 g di azoto, di una soluzione titolata di solfocianuro di potassio (4.12).

#### 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato analitico in percentuale di azo to cianamidico nel concime tal quale è stato ricevuto per l'analisi, utilizzando la formula seguente:

$$N\% = (50 - A) \times 0.56$$

dove i simboli usati hanno il medesimo significato di cui al metodo 2.1.

#### Metodo 2.5

DETERMINAZIONE FOTOMETRICA DEL BIURETO NELL'UREA

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione fotometrica del biureto nell'urea.

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente all'urea.

#### 3. PRINCIPIO

In ambiente alcalino, in presenza di tartrato di sodio e di potassio, il biureto forma con il rame bivalente un complesso rameico violetto. L'estinzione della soluzione è misurata alla lunghezza d'onda di circa 550 nm.

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, esente da anıdride carbonica e da ammoniaca; la qualità dell'acqua è particolarmente importante per questa determinazione.

- 4.1. Alcol metilico per analisi.
- 4.2. Soluzione di acido solforico : circa 0,1 N.
- 4.3. Soluzione di idrossido di sodio : circa 0,1 N.
- 4.4. Soluzione alcalina di tartrato di sodio e di potassio.

In un pallone tarato di 1 l sciogliere 40 g di idrossi do di sodio per analisi in 500 ml di acqua. Lasciare raffreddare ed aggiungere 50 g di tartrato di sodio e di potassio (NaKC, H, O, ·4H, O). Portare a volume. Lascia re riposare 24 ore prima dell'uso.

4.5. Soluzione di solfato di rame.

In un pallone tarato da 1 l sciogliere 15 g di solfato di rame (CuSO<sub>4</sub> • 5 H<sub>2</sub>O) in 500 ml di acqua e portare poi a volume.

4.6. Soluzione campione di biureto preparata di fresco.

In un pallone tarato da 250 ml scrogliere 0,250 g di biu reto puro (1) in acqua. Portare a volume. 1 ml di questa soluzione contiene 0,001 g di biureto

<sup>1)-</sup> Il biureto può essere purificato preventivamente per lavaggio con una soluzione ammoniacale al 10 %, con acqua, ed infine con acetone ed essiccando poi sotto vuoto.

#### 4.7. Soluzione di indicatore

In un pallone tarato da 100 ml sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°C, portare a 100 ml con acqua. Filtrare se necessario.

- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Spettrofotometro, o fotometro a filtri, di sensibilità e di precisione sufficiente, che permetta misure riproducibili con l'approssimazione di 0,5 % T (1).
- 5.2. Palloni tarati da 100,250 e 1000 ml.
- 5.3. Pipette tarate di precisione da 2, 5, 10, 20, 25 e 50 ml o buretta di precisione graduata in ventesimi di ml.
- 5.4. Bicchiere da 250 ml.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Curva di taratura

Per mezzo di pipette di precisione, trasferire, in una serie di 7 palloni tarati da 100 ml, parti aliquote del la soluzione campione di biureto (4.6) pari a 0-2-5 - 10-20-25-50 ml. Portare a circa 50 ml con acqua distillata, aggiungere una goccia di indicatore (4.7) e neutra lizzare, se necessario, con l'acido solforico 0,1 N (4.2). Aggiungere poi, agitando, 20 ml della soluzione alcalina di tartrato (4.4) e 20 ml della soluzione di solfato di rame (4.5).

#### Nota:

Queste soluzioni dovranno essere aggiunte servendosi di due burette di precisione, o, meglio, di due pipet te tarate di precisione.

Portare al volume di 100 ml con acqua distillata, omogeneizzare e lasciare riposare per 15 minuti a 30° C ± 2° C.

<sup>(1) -</sup> Vedi punto 9 "allegati".

Effettuare le misure fotometriche di ciascuna soluzione utilizzando la soluzione "O" come liquido di confronto, alla lunghezza d'onda di circa 550 nanometri, usando vaschette di spessore conveniente.

Tracciare quindi la curva di taratura riportando in ordinate le estinzioni specifiche (k) (1), o le estinzioni "E" (1) quando si siano usate nelle misure vaschet te del medesimo spessore, ed in ascisse le quantità di biureto, espresse in mg, presenti nelle prove lette.

## 7.2. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi.

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 10 g del campione preparato. Scioglierli, con circa 150 ml di acqua in un pallone tarato da 250 ml; dopo soluzione completa portare a volume. Filtrare, se necessario.

#### Nota 1

Se nella pesata effettuata sono contenuti più di 0,015 g di azoto ammoniacale, sciogliere la sostanza in un bicchiere da 250 ml con 50 ml di alcool metilico (4.1). Ridurre, per evaporazione, al volume di circa 25 ml.Tra vasare quantitativamente in un pallone tarato da 250 ml e portare a volume con acqua.

#### Nota 2

Eliminazione dell'opalescenza: in caso di presenza di sostanze colloidali, si possono avere difficoltà durante la filtrazione. In questo caso la soluzione da sottopor re all'analisi dovrà essere preparata nel modo seguente: sciogliere la sostanza pesata in 150 ml di acqua, aggiungere 2 ml di acido cloridrico circa normale e filtrare la soluzione usando due filtri a porosità fine in un pallone tarato da 250 ml. Lavare con acqua fino a volume. Procedere poi come indicato al punto (7.3).

## 7.3. Analisi della soluzione

Secondo il titolo presunto di biureto, prelevare dalla soluzione preparata di cui al punto 7.2, servendosi di una pipetta tarata di precisione, una quantità di 25 o 50 ml e trasferirla in un pallone tarato da 100 ml. Se necessario neutralizzare usando una delle soluzioni 0,1 N (4.2 o 4.3) secondo il caso, utilizzando il rosso metile

<sup>(1) -</sup> Vedi punto 9 "allegati".

come indicatore, ed aggiungere poi, con la medesima precisione usata nella preparazione della curva di taratura, 20 ml della soluzione alcalina di tartrato di sodio e di potassio (4.4) e 20 ml della soluzione di solfato di rame (4.5). Portare a volume, omogeneizzare accuratamente e lasciare riposare 15 minuti a 30° C + 2° C.

Effettuare quindi le misure fotometriche e calcolare il contenuto di biureto presente nell'urea.

#### 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Se C è il peso di biureto, in mg, ricavato dalla curva di taratura, e V il volume della parte aliquota prelevata:

% biureto = 
$$\frac{C \times 2.5}{V}$$

#### 9. ALLEGATI

Se Jo è l'intensità di un fascio di raggi monocromatico (a lunghezza d'onda determinata) prima del suo passaggio attraverso un corpo trasparente e J è l'intensità di questo fascio di raggi dopo il passaggio, si definisce:

- Trasparenza : 
$$T = \frac{J}{Jo}$$

- Opacità : 
$$0 = \frac{J_0}{J}$$

- Estinzione : E = log 0

- Costante di estinzione : K = E  $c \times s$ 

#### dove:

s = spessore dello strato attraversato espresso in cm,

c = concentrazione in mg per litro,

k = costante di estinzione caratteristica di ogni sostanza (legge di Lambert-Beer).

#### Metodi 2.6

## DETERMINAZIONE DELLE DIVERSE FORME DI AZOTO IN PRESENZA L'UNA DELL'ALTRA

#### Metodo 2.6.1

# NEI CONCIMI CONTENENTI L'AZOTO SOTTO FORMA NITRICA AMMONIACALE UREICA E CIANAMIDICA

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determina zione delle diverse forme di azoto presenti contempo raneamente in un concime.

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica a qualsiasi concime contenente azoto nelle diverse forme.

#### 3. PRINCIPIO

3.1. Azoto totale, solubile ed insolubile

Secondo la lista dei tipi di concime (allegati 1 A e 1 B della vigente legge) questa determinazione è limitata ai prodotti contenenti calciocianamide.

- 3.1.1. In assenza di nitrati: mineralizzazione diretta secon do Kjeldahl.
- 3.1.2. In presenza di nitrati : mineralizzazione secondo Kjeldahl dopo riduzione dei nitrati con ferro metalli co e cloruro stannoso.

Nei due casi l'ammoniaca é determinata secondo le modalità descritte nel metodo 2.1.

#### Nota

Se all'analisi la quantità trovata di azoto insolubile risultasse superiore alla mezza unità per cento, si do vrà concludere che il concime contiene forme di azoto insolubile non comprese nell'allegato 1 A della vigente legge.

- 3.2. Forme di azoto solubile
  - Sulla soluzione risultante da una sola pesata del campio ne si determinano, in diverse parti aliquote:
- 3.2.1. l'azoto totale solubile :
- 3.2.1.1. in assenza di nitrati : per mineralizzazione diretta secondo Kjeldahl,
- 3.2.1.2. in presenza di nitrati : mineralizzazione secondo Kjeldahl dopo riduzione dei nitrati secondo Ulsh. Nei due casi l'ammoniaca viene determinata secondo il metodo 2.1:
- 3.2.2. l'azoto totale solubile eccetto l'azoto nitrico: mine ralizzazione secondo Kjeldahl dopo eliminazione dello azoto nitrico con solfato ferroso in ambiente acido; l'ammoniaca viene determinata secondo il metodo 2.1:
- 3.2.3. l'azoto nitrico per differenza:
- 3.2.3.1. In assenza di cianamide, fra i risultati ottenuti operando secondo i punti 3.2.1.2 e 3.2.2 e/o fra il dato dell'azoto totale solubile (3.2.1.2) e la somma dello azoto ammoniacale e dell'azoto ureico (3.2.4 + 3.2.5),
- 3.2.3.2. in presenza di cianamide, fra i risultati ottenuti operando secondo i punti 3.2.1.2 e 3.2.2 e/o fra il dato dell'azoto totale solubile e la somma dei risultati ottenuti operando secondo i punti 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6;
- 3.2.4 l'azoto ammoniacale:
- 3.2.4.1. in presenza unicamente di azoto ammoniacale e ammoniacale più nitrico, secondo le modalità descritte nel metodo 1.
- 3.2.4.2. In presenza di azoto ureico e/o cianamidico, per distil lazione a freddo in corrente d'aria dopo leggera alcali nizzazione. L'ammoniaca viene raccolta su acido solfori co titolato e determinata secondo il metodo 2.1;
- 3.2.5. l'azoto ureico:
- 3.2.5.1. per trasformazione in azoto ammoniacale con ureasi e susmeguente titolazione con acido cloridrico,

- 3.2.5.2 gravimetricamente per precipitazione con xantidrolo; l'azoto del biureto, coprecipitato, può essere assimilato all'azoto ureico senza commettere un errore ri levante, essendo la sua concentrazione nei concimi compo sti, in genere, molto debole,
- 3.2.5.3. per differenza secondo la seguente tabella :

Caso	N nitrico	N ammoniacale	N cianamidico	Differenza
1 2 3 4	assente presente assente presente	presente presente presente presente	presente presente assente assente	(3.2.1.1)-(3.2.4.2+3.2.6) (3.2.2) -(3.2.4.2.+ 3.2.6) (3.2.1.1) -(3.2.4.2) (3.2.2) - (3.2.4.2)

- 3.2.6. l'azoto cianamidico, per precipitazione come composto ar gentico: l'azoto nel precipitato, secondo Kjeldahl.
- 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

- 4.1. Solfato di potassio per analisi.
- 4.2. Ferro ridotto all'idrogeno, per analisi (la quantità prescritta deve poter ridurre almeno 50 mg di ázoto nitrico).
- 4.3. Solfocianuro di potassio per analisi.
- 4.4. Nitrato di potassio per analisi.
- 4.5. Solfato di ammonio per analisi.
- 4.6. Urea per analisi.
- 4.7. Acido solforico diluito 1 + 1 (v/v).

- 4.8. Soluzione titolata di acido solforico 0,2 N.
- 4.9. Soluzione concentrata di idrossido di sodio.

Soluzione acquosa circa al 30% (p/v) di NaOH, esente da ammoniaca.

- 4.10. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio, esente da carbonati, 0,2 N.
- 4.11. Soluzione di cloruro stannoso.

In 400 ml di acido cloridrico concentrato per analisi ( d = 1,18) sciogliere 120 g di cloruro stannoso per analisi (SnCl<sub>2</sub>· 2H<sub>2</sub>O) e portare ad 1 litro con acqua. La soluzione deve essere assolutamente limpida e preparata immediatamente prima dell'uso.

#### Nota

E' indispensabile verificare il potere riducente del cloruro stannoso: allo scopo sciogliere 0,5 g di SnCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O, in 2 ml di acido cloridrico concentrato per analisi (d=1,18) e portare a 50 ml con acqua. Aggiungere quindi 5 g di sale di Seignette (tartrato sodico potassico), poi una quantità sufficiente di bicar bonato di potassio per analisi per rendere la soluzione alcalina al tornasole.

Titolare la soluzione con soluzione di 10dio 0,1 N; indicatore la salda d'amido.

1 ml di soluzione di 10dio 0,1 N corrisponde a 0,01128 g di SnCl. 2H 0; almeno 1'80 % dello stagno totale presen te nella soluzione così preparata dovrà trovarsi allo stato bivalente. Si dovranno quindi utilizzare per la titolazione almeno 35 ml di soluzione 0,1 N di 10dio.

- 4.12. Acido solforico  $(d_{20} = 1,84)$ .
- 4.13. Acido cloridrico diluito : 1 + 1 (v/v).
- 4.14. Acido acetico (96 100 %).
- 4.15. Soluzione di acido solforico contenente circa il 30 % di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (p/v).

- 4.16. Solfato ferroso in cristalli (FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O).
- 4.17. Soluzione titolata di acido solforico, 0,1 N.
- 4.18. Alcol ottilico.
- 4.19. Soluzione satura di carbonato di potassio.
- 4.20. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potas sio esente da carbonati 0,1 N.
- 4.21. Soluzione satura di idrossido di bario
- 4.22. Soluzione di carbonato di sodio al 10 % (p/v).
- A.23. Acido cloridrico, 2 N
- 4.24. Soluzione titolata di acido cloridrico, 0,1 N.
- 4.25. Soluzione di ureasi.

Sospendere in 100 ml di acqua distillata 0,5 g di ureasi attiva. Portare a pH = 5,4, misurato al potenziometro, con soluzione di acido cloridrico.0,1 N. (4.24).

4.26. Xantidrolo.

Soluzione al 5 % in alcol metilico o etilico (4.31) (non utilizzare prodotti con alta percentuale di insolubile) la soluzione si conserva 3 mesi in bottiglia ermetica al riparo della luce.

4.27. Catalizzatore.

Ossido di rame (CuO): da 0,3 a 0,4 g per determinazione oppure una quantità equivalente di solfato di rame 5H<sub>2</sub>O; da 0,95 ga 1,25 g per ogni determinazione.

- 4.28. Pietra pomice in frammenti piccoli lavata in HCl e calcinata.
- 4.29. Soluzione di indicatore.
- 4.29.1. Indicatore misto.

Soluzione A: sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e portare al volume di 1 l con acqua.

Soluzione B : sciogliere 1 g di blu di metilene in acqua e portare al volume di un litro.

Mescolare un volume della soluzione A con due volumi della soluzione B; questo indicatore é violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Utilizzarne 0,5 ml (10 gocce).

4.29.2. Soluzione di indicatore rosso metile.

Sciogliere 0,1g di rosso metile in 50 ml di alcol eti lico a 95°, portare al volume di 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indi catore (4 - 5 gocce) invece del precedente.

4.30. Cartine indicatrici.

Al tornasole, al blu di bromotimolo (o altre, sensibili a pH compresi fra 6 e 8).

- 4.31. Alcol metilico o etilico a 95°.
- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Apparecchio da distillazione.

Vedi metodo 2.1.

5.2. Apparecchio per la determinazione dell'azoto ammonia cale secondo il punto 7.2.5.3 (vedi figura 6).

L'apparecchio è formato da un recipiente a collo norma lizzato, di forma speciale, munito di tubulatura latera le chiudibile, di un tubo di raccordo con bolla di sicu rezza e di un tubo perpendicolare per l'introduzione dell'aria. I tubi, al posto di raccordi normalizzati, possono essere collegati al recipiente per mezzo di un tappo di gomma forato. E' importante dare una forma con veniente alla parte terminale dei tubi di arrivo della aria, dovendo le bollicine gassose essere perfettamente ripartite nelle soluzioni contenute nel recipiente di reazione e nella bevuta di raccolta. Il migliore dispo sitivo è costituito da piccole estremità fungiformi di diametro esterno di 20 mm provviste di sei fori di 1 mm di diametro.

5.3. Apparecchio per la determinazione dell'azoto ureico con l'ureasi secondo il punto 7.2.6.1.

L'apparecchio è formato da una bevuta da 300 ml, munita di un imbuto a rubinetto e di un piccolo gorgoglia tore (vedi figura 7).

- 5.4. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.
- 5.5. pH-metro.
- 5.6. Stufa termostatica.
- 5.7. Vetreria:
  - pipette di precisione da 2, 5, 10, 20, 25, 50 e 100 ml,
  - palloni di Kjeldahl, a collo lungo, da 300 e 500 ml,
  - palloni tarati da 100,250, 500 e 1000 ml,
  - crognoli filtranti: porosntà da 5 a 15 / ,
  - mortai di vetro,
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Azoto totale, solubile ed insolubile
- 7.1.1. In assenza di nitrati
- 7.1.1.1. Attacco

Pesare, con l'approssimazione di ±0,001 g, una quantità del campione preparato contenente al massimo 100 mg di azoto e trasferirla nel pallone dell'apparecchio da di stillazione (5.1). Aggiungere da 10 a 15 g di solfato di potassio (4.1), il catalizzatore (4.27) e qualche frammento di petra pomice (4.28). Aggiungere in seguito 50 ml della soluzione di acido solforico diluito(4.7) e agitare prudentemente. Scaldare, dapprima moderatamente, agitando di tanto in tanto fino a che sia cessata la formazione eventuale di schiuma. Scaldare poi in modo da ottenere un'ebollizione regolare che si dovrà mantenere per un'ora dopo completa "chiarificazione" del liquido, evitando, còn agitazioni periodiche, che particelle di sostanza aderiscano alle pareti del pallone.

Trascorso questo tempo, raffreddare, agglungere pruden temente, agitando, circa 350 ml di acqua. Agitare di nuovo per omogeneizzare e far si che la dissoluzione si la più completa possibile. Lasciar raffreddare e raccor dare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1).

#### 7.1.1.2. Distillazione dell'ammoniaca

Pipettare, nella bevuta di raccolta dell'apparecchio (5.1) 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.8) e aggiungere l'indicatore prescelto (4.29.1 o 4.29.2). Fare attenzione che l'estremità del raccordo del refrigerante si trovi un centimetro sotto il livello della soluzione nella bevuta di raccolta.

Prendendo le precauzioni necessarie per evitare perdite di ammoniaca, aggiungere al pallone da distillazio ne una quantità di soluzione concentrata di idrossido di sodio (4.9) sufficiente per alcalinizzare fortemente il liquido (generalmente 120 ml bastano; un controllo può essere effettuato aggiungendo qualche goccia di fenolftaleina.A distillazione ultimata il liquido residuo nel pallone deve essere ancora fortemente alcalino Regolare il riscaldamento del pallone in modo da distil lare circa 150 ml di liquido in mezz'ora. Controllare, con una cartina al tornasole (4.30), che la distillazio ne sia completa; in caso contrario distillare ancora 50 ml di liquido e ripetere il controllo, continuando così fino ad ottenere reazione neutra alla cartina (4.30). A questo punto abbassare la bevuta di raccolta, distilla re ancora qualche ml di liquido e lavare l'estremità del raccordo al refrigerante . Titolare l'eccesso di acido nella bevuta di raccolta con la soluzione titolata 0,2 N di idrossido di sodio o di potassio (4.10).

#### 7.1.1.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni e tenerne conto nel calcolo del risultato.

#### 7.1.1.4. Espressione del risultato.

$$N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

dove :

- a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N impiegati nella prova in bianco, effettuata utilizzando 50 ml della solu zione titolata di acido solforico 0,2 N (4.8),
- A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N utilizzati nella titolazione,
- M = peso del campione espresso in grammi.

## 7.1.2. In presenza di nitrati

#### 7.1.2.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, una quantità del campione preparato contenente non più di 40 mg di azoto nitrico.

#### 7.1.2.2. Riduzione dei nitrati

Stemperare la quantità pesata in un piccolo mortaio con 50 ml di acqua. Travasare, aiutandosi con una spruzzetta e impiegando la minima quantità di acqua, in un pallone di Kjeldahl da 500 ml. Aggiungere 5 g di ferro ridotto (4.2) e 50 ml di soluzione di clururo stannoso (4.11). Agitare e lasciare a sé per mezz'ora, riagitando dopo 10 e 20 minuti.

#### 7.1.2.3. Attacco

Trascorso il tempo prescritto, aggiungere al pallone 30 ml di acido solforico (4.12), 5 g di solfato di potassio (4.1), la quantità prescritta di catalizzatore (4.27) e qualche frammento di pietra pomice per regola re l'ebollizione (4.28). Scaldare moderatamente tenem do il pallone leggermente inclinato. Aumentare lentamente il riscaldamento agitando frequentemente il contenuto del pallone per rimettere l'eventuale deposito in sospensione. Il liquido annerisce dapprima per schia rirsi in seguito con formazione di una sospensione gial lo-verde di solfato di ferro anidro. Continuare il riscaldamento per un'ora dopo l'ottenimento di una soluzione chiara, mantenendo una leggera ebollizione. Lasciare raffreddare. Diluire con precauzione con una

piccola quantità di acqua, diluendo in seguito, poco a poco, con altri 100 ml di acqua. Agitare e travasa re quantitativamente il contenuto del matraccio in un pallone tarato da 500 ml lavando a più riprese con acqua. Portare a volume, omogeneizzare e filtrare su filtro asciutto in recipiente asciutto.

## 7.1.2.4. Analisi della soluzione

Con pipetta di precisione prelevare e travasare nel pallone dell'apparecchio da distillazione (5.1), una parte aliquota della soluzione contenente un massimo di 100 mg di azoto. Diluire a circa 350 ml con acqua distillata e aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.28). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2.

7.1.2.5. Prova in bianco

Vedi punto 7.1.1.3.

7.1.2.6. Espressione del risultato

$$N\% = (a - A) \times 0.28$$

dove:

- a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N impiegati nella prova in bian co; effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.8).
- A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N utilizzati nella titolazione,
- M = peso del campione espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata di cui al punto 7.1.2.4.
- 7.2. Forme di azoto solubile
- 7.2.1. Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 10 g del campio ne preparato e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml.

### 7.2.1.1. Caso dei concimi non contenenti azoto cianamidico

Aggiungere al pallone 50 ml di acqua, e, in seguito, 20 ml della soluzione di acido cloridrico diluito (4.13). Agitare e lasciare a sè fino ad esaurimento dell'eventuale sviluppo di anidride carbonica. Aggiungere quindi 400 ml di acqua e agitare per mezza ora in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto (5.4). Portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare su filtro asciutto in recipiente asciutto.

#### 7.2.1.2. Caso dei concimi contenenti azoto cianamidico

Aggiungere al pallone 400 ml di acqua e qualche goccia di rosso metile (4.29.2). Se necessario, acidificare con acido acetico glaciale (4.14). Aggiungere 15 ml di acido acetico glaciale (4.14). Agitare in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto per due ore (5.4). Qualora ce ne fosse bisogno, riacidificare, durante l'operazione con acido acetico glaciale (4.14). Portare a volume con acqua omogeneizzare, filtrare immediatamente su filtro asciutto in recipiente asciutto e procedere senza indugiò alla determinazione dell'azo to cianamidico.

Nei due casi descritti, dosare le diverse forme solubi li di azoto il giorno stesso della solubilizzazione co mineiando con le determinazioni dell'azoto cianamidico e dell'azoto ureico presenti.

## 7.2.2. Agoto totale solubile

### 7.2.2.1. In assenza di nitrati

Pipettare in un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1. o 7.2.1.2.) contenente al massimo 100 mg di azoto. Aggiungere 15 ml di acido solforico concentrato (4.12), 0,4 g di ossido di rame (o 1,25 g di solfato di rame) (4.27), e qualche frammento di pietra pomice per regolare l'ebollizione (4.28) Scaldare dapprima moderatamente per iniziare l'attacco, poi più energicamente fino a che il liquido risulti incolore o leggermente verdastro e che vi sia netto sviluppo di fumi bianchi. Dopo raffreddamento travasare quantitativamente il liquido nel pallone da distillazio ne, diluire a circa 500 ml con acqua ed aggiungere qual che frammento di pietra pomice (4.28). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2.

### 7.2.2.2. In presenza di nitrati

Pipettare in una bevuta da 500 ml, una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1 o 7.2.1.2) contenente al massimo 40 mg di azoto nitrico (a questo punto dell'analisi non ha importanza la quantità totale di azoto presente in soluzione). Aggiungere 10 ml di soluzione di acıdo solforico al 30 % (4.15), 5 g di ferro ridotto (4.2) e coprire immediatamente la bevuta con un vetro d'orologio. Scaldare leggermente fino a che la reazione pro ceda vivace ma non tumultuosa: a questo punto arrestare il riscaldamento e lasciare a sè per almeno tre ore a temperatura ambiente. Aiutandosi con una spruzzetta, tra vasare poi quantitativamente la soluzione in un pallone tarato da 250 ml trascurando il ferro rimasto indisciol to. Portare a volume con acqua e omogeneizzare accura tamente . Pipettare ın un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota della soluzione contenente un massimo di 100 mg di azoto. Aggiungere 15 ml di acido solforico concentrato (4.12), 0,4 g di ossido di rame (o 1,25g di solfato di rame) (4.27) e qualche frammento di pietra pomice per regolare l'ebollizione (4.28). Scaldare dapprima moderatamente per iniziare l'attacco, poi più vi vamente fino a che il liquido risulti incolore o legger mente Verdastro e che vi sia netto sviluppo di fumi bianchi. Dopo raffreddamento, travasare quantitativamen te il liquido nel pallone da distillazione, diluire a circa 500 ml acqua ed agglungere qualche frammento di pletra pomice (4.8). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire la determinazione come descritto al punto 7.1.1.2.

### 7.2.2.3. Prova in bianco

Vedi punto 7.1.1.3.

### 7.2.2.4. Espressione del risultato

$$N\% = \frac{(a - A) \times 0.28}{M}$$

dove :

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N implegati nella prova in bianco, effettuata utilizzando 50 ml della soluzione tito lata di acido solforico. 0,2 N (4.8).

- A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N utilizzati nella titolazione,
- M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata ai punti 7.2.2.1 o 7.2.2.2.
- 7.2.3. Azoto totale solubile escluso l'azoto nitrico.

Pipettare in un pallone Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota del filtrato contenente un massimo di azoto da dosare (totale - nitrico) pari a 50 mg . Diluire a 100 ml con acqua, aggiungere 5 g di Solfato ferroso (4.16), 20 ml di acido solforico contentrato (4.12) e qualche frammento di pietra pomice per regolare l'ebollizione (4.28). Scaldare dapprima moderatamente poi au mentare il Fiscaldamento fino a comparsa di fumi bianchi. Proseguire l'attacco per 15 minuti. Arrestare il riscaldamento, introdurre l'ossido di rame (4.27) come catalizzatore e riscaldare ancora fino a fumi bianchi per 10-15 minuti. Dopo raffreddamento travasare quanti tativamente il liquido nel pallone da distillazione (5.1); diluire a circa 500 ml con acqua ed aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.28). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione e proseguire la determinazione come prescritto al punto 7.1.1.2.

7.2.3.1. Prova in bianco

Vedi punto 7.1.1.3.

7.2.3.2. Espressione del risultato

$$N \% = (a - A) \times 0.28$$

dove :

- a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N impiegati nella prova in bianco, effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.8.),
- A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N utilizzati nella titolazione,
- M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.
- 7.2.4. Azoto nitrico
- 7.2.4.1. In assenza di calciocianamide E' ottenuto per differenza fra i risultati ottenuti ai punti 7.2.2.4 e 7.2.3.2 e/o fra il risultato ottenuto

al punto 7.2.2.4 e la somma dei risultati ottenuti ai punti 7.2.5.2 oppure 7.2.5.5 + 7.2.6.3 oppure 7.2.6.5 oppure 7.2.6.6.

7.2.4.2. In presenza di calciocianamide

E' ottenuto per differenza tra i risultati ottenuti ai punti 7.2.2.4 e 7.2.3.2 e anche fra i risultati ottenuti al punto 7.2.2.4 e la somma dei risultati ottenuti ai punti 7.2.5.5 + 7.2.6.3 oppure 7.2.6.5. oppure 7.2.6.6 + 7.2.7.

## 7.2.5. Azoto ammoniacale

7.2.5.1. In presenza unicamente di azoto ammoniacale o di azoto ammoniacale più azoto nitrico.

Pipettare nel pallone dell'apparecchio da distillazio ne (5.1) una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1) contenente al massimo 100 mg di azoto ammoniacale. Ag giungere acqua fino a circa 350 ml e qualche frammento di pietra pomice (4.28) per facilitare l'ebollizione. Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione, aggiungere 20 ml della soluzione concentrata di idrossi dò di sodio (4.9) e distillare come descritto al punto 7.1.1.2.

7.25.2. Espressione del risultato

N ammoniacale  $\% = \frac{(a - A) \times 0.28}{N}$ 

dove:

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N impiegati nella prova in bian co effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.8),

A- = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N utilizzati nella titolazione,

E = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata per la determina zione.

7.2.5.3. In presenza di azoto ureico e/o cianamidico.

Pipettare nel pallone ascuutto dell'apparecchio (5.2),

una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1 oppure 7.2.1.2) contenente un massimo di 20 mg di azoto am moniacale. Collegare la parti dell'apparecchio; pipettare nella bevuta di raccolta 50 ml esatti della soluzione titolata 0,1 N di acido solforico (4.17), la quantità prescritta dell'indicatore scelto (4.29.1 o 4.29.2), e aggiungere tanta acqua distillata da avere il livello del liquido 5 centimetri sopra l'uscita del tubo di sviluppo. Introdurre attraverso la tubulatura laterale dell'apparecchio tanta acqua distillata da portare il volume della parte aliquota prelevata a circa 50 ml. Per evitare la formazione di schiuma/duran te il passaggio della corrente d'aria, aggiungere qual che goccia di alcol ottilico (4.18).

Alcalinizzare infine con 50 ml della soluzione satura di carbonato di potassio (4.19) ed iniziare immediata mente l'espulsione, dalla sospensione fredda, dell'ammoniaca così liberata. La viva corrente d'aria necessa rıa allo scopo (circa 3 litri minuto) viene preventi vamente purificata facendola gorgogliare attraverso due bottiglie di lavaggio contenenti rispettivamente solu zioni diluite di acido solforico e di idrossido di sodio. Invece di utilizzare arıa sotto pressione, si può aspirare l'aria necessaria con una pompa a vuoto all'uscita della bevuta di raccolta del distillato che dovrà, allo scopo essere resa a tenuta per mezzo di un tappo a due fori che serviranno al passaggio del tubo di sviluppo e della tubulatura da unire alla pompa a vuo to. La distillazione dell'ammoniaca è generalmente comple ta dopo tre ore : è in ogni caso utile assicurarsene cambiando la bevuta. Terminata la distillazione, smonta re la bevuta di raccolta dall'apparecchio, lavare le estremità del tubo di sviluppo e le pareti della bevuta stessa con poca acqua e titolare l'acido in eccesso con la soluzione titolata di idrossido di sodio 0,1 N (4.20).

7.2.5.4. Prova in bianco

Vedi punto 7.1.1.3.

7.2.5.5. Espressione del risultato

N ammoniacale  $\% = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$ 

#### dove:

- a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N impiegati nella prova in bianco, effettuata utilizzando 50 ml/della soluzione titolata di acido solforico 0,1 N (4.17),
- A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N utilizzati nella titolazione,
- M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione.

## 7.2.6. Azoto ureico

#### 7.2.6.1. Metodo all'ureasi

Pipettare, in un pallone tarato da 500 ml una parte aliquota del filtrato (7.2.1.1 o 7.2.1.2) contenente non più di 250 mg di azoto ureico. Per precipitare i fosfati aggiungere la soluzione satura di idrossido di bario (4.21) fino a che una nuova aggiunta, non provo chi la comparsa di nuovo precipitato. Eliminare poi, per precipitazione con la soluzione al 10 % di carbonato di sodio (4.22), l'eccesso di ioni bario ed il cal cio eventualmente presenti nella soluzione.

Lasciare depositare e controllare se la precipitazione è stata completa. Portare a volume, omogeneizzare e fil trare su filtro a pieghe. Pipettare 50 ml del filtrato nella bevuta da 300 ml dell'apparecchio (5.3). Acidificare con acido cloridrico 2 N (4.23) fino a pH = 3,0 misurato potenziometricamente (5.5). Portare in seguito a pH = 5,4 con la soluzione di idrossido di sodio 0,1 N (4.20).

Per evitare perdite di ammoniaca durante la decomposizione operata dall'ureasi, chiudere la bevuta con il tappo portante l'imbuto a rubinetto e un piccolo gorgo gliatore (vedi figura) contenente esattamente 2 ml della soluzione titolata di acido cloridrico 0,1 N (4.24). Attraverso l'imbuto a rubinetto aggiungere 20 ml della soluzione di ureasi (4.25) e lasciare a se per un'ora a 20-25° C. Pipettare quindi 25 ml della soluzione titolata di acido cloridrico 0,1 N (4.24) nell'imbuto a

rubinetto, lasciare scolare la soluzione nella bevuta, lavare con un poco d'acqua. Trasferire quantitativamen te nella bevuta il contenuto del gorgogliatore. Titola re l'eccesso di acido con la soluzione di idrossido di sodio 0,1 N (4.20) fino a pH = 5,4 misurato potenziome tricamente.

#### 7.2.6.2. Prova in bianco

Vedi punto 7.1.1.3.

## 7.2.6.3 Espressione del risultato

N ureico 
$$\% = (a - A) \times 0,14$$

W

#### dove :

- a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N impiegati nella prova in bianco, effettuata utilizzando 27 ml della solu zione titolata di acido cloridrico 0,1 N (4.24).
- A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N utilizzati nella titolazione,
- N = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata per la determina zione.

Nota 1

Dopo la precipitazione con le soluzioni di idrossido di bario e di carbonato di sodio, portare a volume, filtra re e neutralizzare il più rapidamente possibile.

Nota 2

Il controllo della titolazione finale può ugualmente effettuarsi usando l'indicatore rosso metile (4.29.2), ma il punto di viraggio è difficile da cogliere.

### 7.2.6.4. Metodo gravimetrico allo xantidrolo

Pipettare, in un bicchiere da 250 ml, una parte aliquo ta del filtrato (7.2.1.1 o 7.2.1.2) contenente non più di 20 mg di urea. Aggiungere 40 ml di acido acetico

(4.14) e agitare con un bacchetta di vetro per un minu to. Lasciare depositare l'eventuale precipitato per 5 minuti. Filtrare per filtro normale in un bicchiere da 100 ml, lavare con qualche goccia di acido acetico (4.14), por aggiungere al filtrato, goccia a goccia e agitando continuamente con una bacchetta di vetro, 10 ml della soluzione di xantidrolo (4.26). Lasciare riposare fino a formazione del precipitato e a questo momento agitare ancora per 1 o 2 minuti. Lasciare a se' per un'ora e mezza. Filtrare su crogiolo filtrante in vetro (5.7), preventivamente tarato, aiutandosi con un leggero vuoto; lavare tre volte con 5 ml di alcol eti lico (4.31) senza preoccuparsi di eliminare tutto lo acido acetico. Mettere il crogiolo in stufa a 130° C per un'ora(non oltrepassare 1 145° C). Raffreddare in essiccatore e pesare.

## 7.2.6.5. Espressione del risultato

N (urea + biureto) % = 
$$\frac{6.67 \times m}{M}$$

dove :

m = peso del precipitato ottenuto, espresso in grammi,

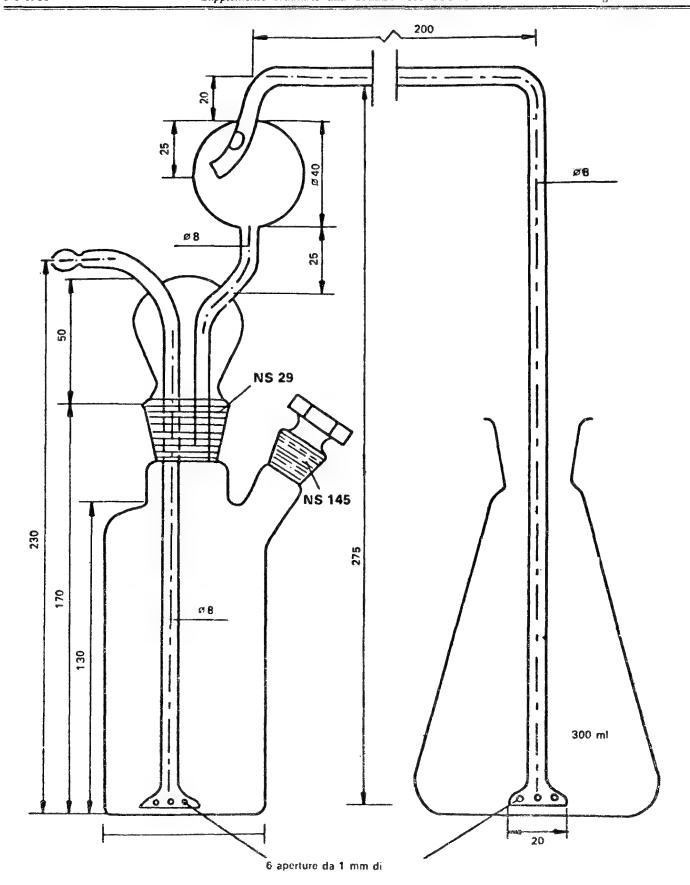
M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata per la determina zione.

Effettuare la correzione per la prova in bianco; l'azo to del biureto può generalmente essere assimilato allo azoto ureico senza grandi errori, essendo il suo titolo, in valore assoluto, nei concimi composti, molto de bole.

7.2.6.6. Metodo per differenza

Si può calcolare l'azoto ureico senondo la tabella seguente:

Caso	N nitrico	N ammoniacale	N cianamidico	N. ureico
1	assente presente assente presente	presente	presente	(7.2.2.4)-(7.2.5.5+7.2.7)
2		presente	presente	(7.2.3.2)-(7.2.5.5+7.2.7)
3		presente	assente	(7.2.2.4)-(7.2.5.5)
4		presente	assente	(7.2.3.2)-(7.2.5.5)



Apparecchio per il desaggio dell'azoto ammoniacale (7.2.5.3.)

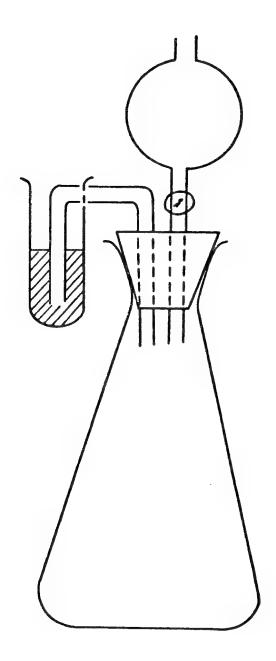


Figura 7
Apparecchio per il dosaggio dell'azoto ureico (7.2.6.1.)

## 7.2.7. Azoto cianamidico

Prelevare una parte aliquota del filtrato (7.2.1.2), contenente da 10 a 30 mg di azoto cianamidico, e trasferirla in un bicchiere da 250 ml. Proseguire la determinazione secondo il metodo 2.4.

- 8. VERIFICA DEI RISULTATI
- 8.1. In certi casi è possibile trovare una differenza fra l'azoto totale determinato direttamente su di una pe sata del campione (7.1) e l'azoto totale solubile (7.2.2). In ogni caso questa differenza non deve essere maggiore a 0,5 nnità. In caso contrario il concime contiene forme di azoto insolubile non comprese nello allegato 1 A della vigente legge.
- Per ogni metodo di determinazione, fare una prova in bianco nelle indentiche condizioni, e tenerne conto nel calcolo del risultato. Prima di ogni analisi, control lare il funzionamento degli apparecchi e la corretta applicazione delle tecniche con una soluzione campione contenente le diverse forme di azoto in proporzioni vi cine a quelle del campione. Questa soluzione campione viene preparata partendo da soluzioni titolate di sol focianuro di potassio (4.3), di nitrato di potassio (4.4), di solfato di ammonio (4.5) e di urea (4.6).

#### Medoti 2.6.2.

DETERMINAZIONE DEL TITOLO DELLE DIFFERENTI FORME DI AZOTO NEI CONCIMI CONTENENTI L'AZOTO SOLAMENTE SOTTO FORMA NITRICA, AMMO-NIACALE ED UREICA

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo semplificato di determinazioni delle differenti forme di azoto nei concimi che lo contengono solamente in forma nitrica, ammoniacale ed ureica.

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica a tutti i concimi conte nenti azoto esclusivamente nella forma nitrica, ammoniacale ed ureica.

### 3. PRINCIPIO

A partire da una medesima soluzione del campione, si determina su differenti parti aliquote:

- 3.1. l'azoto totale
- 3.1.1. in assenza di nitrati per kjeldahlizzazione diretta del la soluzione.
- 3.1.2. in presenza di nitrati per kjeldahlizzazione su una par te aliquota proveniente dalla soluzione dopo riduzione secondo Ulsh; l'ammoniaca è dosata, nei due casi, come descritto nel metodo 2.1;
- 3.2. l'azoto totale solubile, ad eccezione dell'azoto nitrico, per kjeldahlizzazione dopo eliminazione in ambien
  te acido dell'azoto nitrico con solfato ferroso, dosan
  do poi l'ammoniaca come descritto nel metodo 2.1:
- 3.3. l'azoto nitrico, per differenza fra il punto 3.1.2. e il punto 3.2 e/o fra l'azoto totale solubile (3.1.2.) e la somma dell'azoto ammoniacale ed ureico (3.4+3.5);
- 3.4. l'azoto ammoniacale; per distillazione a freddo dopo leggera alcalinizzazione; l'ammoniaca viene raccolta in una soluzione titolata di acido solforico e dosata come descritto nel metodo 2.1;
- 3.5. l'azoto ureico

sla

3.5.1. per trasformazione in ammoniaca con ureasi; l'ammonia ca viene titolata con una soluzione titolata di acido cloridrico,

sla

3.5.2. gravimetricamente con xantidrolo; il biureto coprecipitato si può assimilare all'azoto ureico senza grande errore, essendo il suo contenuto nei concimi composti generalmente debole in valore assoluto,

3.5.3. sia per differenza, secondo la tabella seguente:

Caso	N nitrico	N ammoniacale	N ureico
1	assente		(3.1.1) - (3.4)
2	presente	presente	(3.2) - (3.4)

### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata

- 4.1. Solfato di potassio per analisi
- 4.2. Ferro per analisi ridotto all'idrogeno (la quantità prescritta di ferro deve poter ridurre almeno 50 mg di azoto nitrico).
- 4.3. Nitrato di potassio per analisi .
- 4.4. Solfato d'ammonio per analisi.
- 4.5. Urea per analisi.
- 4.6. Soluzione titolata di acido solforico 0,2 N.
- 4.7. Soluzione concentrata di idrossido di sodio.

Soluzione acquosa contenente circa il 30 % (p/v) di NaOH, esente da ammoniaca.

- 4.8. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N, esente da carbonati.
- 4.9. Acido solforico  $d_{20} = 1,84$ .
- 4.10. Acido cloridrico diluito : 1 + 1 in volume.
- 4.11. Acido acetico: 96 100 %.

4.12 Acido solforico.

Soluzione contenente circa il 30 % di  $H_2SO_4(p/v)$ , esente da ammoniaca.

- 4.13. Solfato ferroso in cristalli (FeSO, . 7H20).
- 4.14. Soluzione titolata di acido solforico 0,1 N.
- 4.15. Alcol ottilico.
- 4.16. Soluzione satura di carbonato di potassio.
- 4.17. Soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N.
- 4.18. Soluzione satura di idrossido di bario.
- 4.19. Soluzione di carbonato di sodio al 10 % (p/v).
- 4.20. Acido cloriárico 2 N.
- 4.21. Soluzione titolata di acido cloridrico 0,1 N.
- 4.22. Soluzione di ureasi.

Sospendere 0,5 g di ureasi attiva in 100 ml d'acqua distillata. Aggiustare il pH potenziometricamente a 5,4 con l'acido cloridrico 0,1 N (4.21).

4.23. Xantidrolo

Soluzione al 5 % in alcol etilico o metilico (4.28) (non utilizzare prodotti con forte contenuto di insolubile). La soluzione si conserva 3 mesi, a riparo del la luce, in bottiglia ben chiusa.

4.24. Catalizzatore.

Ossido di rame (CuO) da 0,3 a 0,4 g per ogni determi nazione, oppure una quantità equivalente di solfato di rame (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O), da 0,95 a 1,25 g, per ogni determinazione.

- 4.25 Pietra pomice granulare, lavata con acido cloridrico e calcinata.
- 4.26. Soluzioni di indicatori

4.26.1. Indicatore misto.

Soluzione A: Sciogliere 1 g di rosso metile in 37 ml di soluzione di idrossido di sodio 0,1 N e comple tare ad 1 l con acqua.

Soluzione B : sciogliere 1 g. di blu di metilene in acqua e portare a 1 l.

Mescolare 1 volume della soluzione A con due volumi della soluzione B:questo indicatore è violetto in soluzione acida, grigio in soluzione neutra e verde in soluzione alcalina. Si utilizzano, di questa soluzione di indicatore, 0,5 ml (10 gocce).

- 4.26.2. Soluzione di indicatore rosso metile : sciogliere 0,1 g di rosso metile in 50 ml di alcol etilico a 95°, completare a 100 ml con acqua e filtrare se necessario. Si può utilizzare questo indicatore (4 5 gocce) al posto del precedente.
- A.27. Cartine indicatrici.

Al tornasole, al blu di bromotimolo (o altre cartine sensibili ai pH da 6 ad 8).

- 4.28. Alcol etilico o metilico: soluzioni a 95°.
- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Apparecchio da distillazione : vedi metodo 2.1.
- 5.2. Apparecchio per la determinazione dell'azoto ammonia cale secondo la tecnica analitica (7.5.3).

Vedi metodo 2.6.1. e figura 6).

5.3. Apparecchio per la determinazione dell'azoto ureico secondo la tecnica all'ureasi (7.6.1).

Vedi metodo 2.6.1 e figura 7).

- 5.4. Agitatore meccanico rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.
- 5.5. pH-metro.

#### 5.6. Vetreria:

- pipette di precisione da 2,5,10,20,25,50 e 100ml,
- palloni di Kjeldahl, a collo lungo, da 300 e 500 ml,
- palloni tarati da 100,250,500 e 1000 ml,
- cromoli a setto poroso : diametro dei pori da 5 a 15 µ.,
- mortai.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Preparazione della soluzione da analizzare.

Pesare, con l'approssimazione di 1 mg, 10 g del campio ne e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml.Aggungere al pallone 50 ml di acqua e poi 20 ml di acqua do cloridrico diluito (4.10). Agitare e lasciare ripo sare fino a cessazione dell'eventuale sviluppo di ani dride carbonica. Aggiungere in seguito 400 ml di acqua e agitare per mezz'ora nell'agitatore. Portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare su filtro asciutto in recipiente asciutto.

# 7.2. Azoto totale

# 7.2.1. <u>In assenza di nitrati</u>

Pipettare in un pallone di Kjeldahl da 300 ml, una par te aliquota del filtrato (7.1) contenente al massimo 100 mg di azoto. Aggiungere 15 ml di acido solforico concentrato (4.9), 0,4 g di ossido di rame o 1,25 g di solfato di rame (4.24) e qualche pallina di vetro per regolare l'ebollizione. Scaldare moderatamente per iniziare l'attacco, poi più energicamente fino a che il liquido diventi incolore o leggermente verdastro e che i fumi bianchi si sviluppino nettamente. Dopo raf freddamento trasferire quantitativamente la soluzione nel pallone da distillazione, diluire a circa 500 ml con acqua ed aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.25). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire l'analisi come de scritto al punto 7.1.1.2 del metodo 2.6.1.

## 7.2.2. In presenza di nitrati

Pipettare in una bevuta da 500 ml una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente al massimo 40 mg di azoto nitrico. A questo punto dell'analisi la quanti tà totale di azoto presente non ha importanza. Aggiun gere 10 ml di acido solforico al 30 % (4.12), 5 g di ferro ridotto (4.2) e coprire immediatamente la bevu ta con un vetro da orologio. Scaldare leggermente fi no a che la reazione divenga viva ma non tumultuosa; a questo momento arrestare il riscaldamento e lascia re in riposo per almeno tre ore a temperatura ambien te. Travasare quantitativamente il liquido in un pallo ne tarato da 250 ml, trascurando il ferro rimasto in soluto. Portare a volume con acqua, omogeneizzare accu ratamente e pipettare, in un pallone di Kjeldahl da 300 ml, una parte aliquota contenente al massimo 100 mg di azoto. Aggiungere 15 ml di acıdo solforico con centrato (4.9), 0,4 g di ossido di rame o 1,25 g di solfato di rame (4.24) e qualche pallina di vetro per regolare l'ebollizione. Scaldare moderatamente per iniziare l'attacco, poi più energicamente fino a che il liquido diventi incolore o leggermente verdastro e che i fumi bianchi si sviluppino nettamente. Dopo raffreddamento, trasferire quantitativamente la solú zione nel pallone da distillazione, diluire a circa 500 ml con acqua ed aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.25). Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione (5.1) e proseguire l'anali si come descritto al punto 7.1.1.2 del metodo 2.6.1.

## 7.2.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

# 7.2.4. Espressione del risultato

$$N \% = \frac{(a - A) \times 0.28}{M}$$

dove:

- a = ml di soluzione titolata di adrossido di sodio o di potassio 0,2 N (4.8) ampregati per la pro va an bianco effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acado solforico 0,2 N (4.6),
- A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N (4.8) utilizzati per la analisi,
- M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata secondo il paragrafo 7.2.1 o 7.2.2.
- 7.3. Azoto totale ad eccezione dell'azoto nitrico

## 7.3.1. Analisi

Pipettare in un pallone di Kjeldahl da 300 ml una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente un massimo di 50 mg di azoto da dosare.Diluire a 100 ml con acqua, aggiungere 5g di solfato ferroso (4.13), 20 ml di aci do solforico concentrato (4.9) e qualche pallina di vetro per regolare l'ebollizione. Scaldare dapprima moderatamente, poi aumentare il riscaldamento fino a sviluppo di fumi bianchi. Proseguire l'attacco per 15 minuti; arrestare il riscaldamento, introdurre nel pallone 0,4 g di ossido di rame o 1,25 g di solfa to di rame (4.24). Scaldare di nuovo e mantenere a svi luppo di fumi bianchi da 10 a 15 minuti. Dopo raffred damento trasferire quantitativamente il contenuto del pallone di Kjeldahl nel pallone dell'apparecchio da distillazione (5.1). Diluire a circa 500 ml con acqua ed aggiungere qualche frammento di pietra pomice (4.25) Raccordare il pallone all'apparecchio da distillazione e proseguire l'analisi come déscritta al punto 7.1.2 del metodo 2.6.1.

# 7.3.2. Prova in bianco

Vedi punto 7.2.3.

## 7.3.3. Espressione del risultato

N % (totale - nitrico) =  $\frac{(a - A) \times 0.28}{M}$ 

dove :

- a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N (4.8) impregati per la prova in bianco, effettuata utilizzando 50 ml della soluzione titolata di acido solforico 0,2 N (4.6).
- A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,2 N (4.8) utilizzati per l'analisi,
- M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata secondo il punto 7.3.1.

## 7.4. Azoto nitrico

E' ottenuto per differenza fra i risultati:

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.3)$$

oppure

$$7.2.4. - (7.5.3 + 7.6.5)$$

oppure

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.6)$$
.

## 7.5. Azoto ammoniacale

### 7.5.1. Analisi

Pipettare nel recipiente asciutto dell'apparecchio (5.2) una parte aliquota del filtrato (7.1) contenen te al massimo 20 mg di azoto ammoniacale. Raccordare l'apparecchio. Pipettare nella bevuta da 300 ml esat tamente 50 ml di una soluzione titolata di acido solforico 0,1 N (4.14), la quantità prescritta dall'indicatore scelto 4.26.1 o 4.26.2) e tanta acqua distilla ta per portare il livello del liquido a circa 5 cm. al di sopra dell'apertura del tubo di arrivo del gas. Introdurre attraverso il collo laterale del recipiente di sviluppo, dell'acqua distillata fino ad avere un volume di circa 50 ml. Agitare. Per evitare la formazio zione di schiuma che disturba durante il passaggio del la corrente gassosa, aggiungere qualche goccia di alcolottilico (4.15). Alcalinizzare infine con 50 ml della

soluzione satura di carbonato di potassio (4.16) e cominciare immediatamente ad espellere dalla sospen sione fredda l'ammoniaca cosi liberata. L'inten sa corrente d'aria necessaria (circa 3 litri/minuto) è previamente purificata per gorgogliamento in botti glie di lavaggio contenenti acido solforico diluito e idrossido di sodio diluito. Invece di utilizzare arıa compressa, sı può aspırare l'aria necessarıa con una pompa a vuoto all'uscita della bevuta di raccolta del distillato che dovrà, allo scopo, essere resa a tenuta per mezzo di un tappo a due fori che serviranno al passaggio del tubo di sviluppo e della tubatura da unire alla pompa a vuoto.La distillazione dell'ammoniaca è generalmente completa dopo 3 ore : è in ogni caso utile assicurarsene cambiando la bevuta. Termina ta la distillazione, smontare la bevuta di raccolta dall'apparecchio, lavare l'estremità del tubo di svilup po e le pareti della bevuta stessa con poca acqua e titolare l'acido in eccesso con la soluzione titola ta di idrossido di sodio 0,1 N (4.17).

## 7.5.2. Prova in bianco

Vedi punto 7.2.3.

## 7.5.3. Espressione del risultato

N ammoniacale  $\% = (a - A) \times 0,14$ 

M

#### dove :

- a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N (4.17) utilizzati per la prova in bianco, effettuata con 50 ml della so luzione titolata di acido solforico 0,1 N (4.14),
- A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N (4.17) utilizzati per la analisi,
- M = peso del campione, espresso in grammi, presente nella parte aliquota prelevata per l'analisi.

## 7.6. Azoto ureico\_

### 7.6.1. Netodo all'ureasi

Pipettare, in un pallone tarato da 500 ml, una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente un massimo di 250 mg di azoto ureico. Per precipitare i fosfati, aggiungere una quantità conveniente di soluzione satura di idrossido di bario (4.18) e continuare fino a che una addizione supplementare non produca più preci pitato. Eliminare poi l'eccesso di ioni bario (e degli ioni calcio eventualmente in soluzione) con la solu zione al 10 % di carbonato di sodio, (4.19). Lasciare depositare e controllare se la precipitazione è stata totale. Portare a volume, omogeneizzare e filtrare su un filtro a pieghe. Pipettare 50 ml del filtrato nel la bevuta da 300 ml dell'apparecchio (5.3). Acidificare con acido cloridrico 2 N (4.20) fino a pH = 3.0 control lato potenziometricamente. Portare poi il pH a 5,4 con la soluzione di idrossido di sodio 0,1 N (4.17).Per evitare perdite di ammoniaca durante la decomposizione operata dall'ureasi, chiudere la bevuta con il tap po munito di imbuto a rubinetto e di un piccolo gorgo gliatore (vedi figura 7) contenente esattamente 2 ml della soluzione titolata di acido cloridrico 0,1 N (4.21). Attraverso l'imbuto a rubinetto aggiungere 20 ml della soluzione di ureası (4.22) e lasciare a sé per un'ora a 20-25°C. Pipettare guindi 25 ml della soluzio ne titolata di acido cloridrico 0,1 N (4.2)nell'imbuto a rubinetto, lasciare scolare la soluzione nella bevuta, lavare con poca acqua. Trasferire quantitativamente nella bevuta il contenuto del gorgogliatore e titolare l'eccesso di acido con la soluzione di idrossido di so dio 0,1 N (4.17) fino a pH = 5,4 misurato potenziome tricamente.

#### Nota 1

Dopo la precipitazione con la soluzione di idrossido di bario e di carbonato di sodio, portare a volume, filtra re e neutralizzare il più rapidamente possibile.

## Nota 2

Il controllo della titolazione si può ugualmente effet tuare con l'indicatore (4.26)ma in questo caso il virag gio è più difficile da cogliere.

## 7.6.2. Prova in bianco

Vedi punto 7.2.3.

## 7.6.3. Espressione del risultato

N (ureico) % = 
$$\frac{(a - A) \times 0.14}{M}$$

dove :

- a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio
  o di potassio 0,1 N (4,17) utilizzata per la
  prova in bianco, effettuata esattamente nelle
  medesime condizioni dell'analisi,
- A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o di potassio 0,1 N (4.17) utilizzati per la analisi,
- M = peso del campione espresso in grammi presente nella parte aliquota prelevata per l'analisi.

# 7.6.4. Metodo gravimetrico allo xantidrolo

Pipettare, in un bicchiere da 100 ml, una parte aliquota del filtrato (7.1) contenente non più di 20 mg di urea. Aggiungere 40 ml di acido acetico (4.11). Agitare con una bacchetta di vetro per un minuto e la sciare depositare l'eventuale precipitato per 5 minuti. Filtrare per filtro normale un un bicchiere da 100 ml, lavare con qualche goccia di acido acetico (4.11), poi aggiungere al filtrato, goccia a goccia e agitando continuamente con una bacchetta di vetro, 10 ml della solu zione di xantidrolo (4.23). Lasciare riposare fino a formazione del precipitato e, quindi, agitare ancora per uno o due minuti. Lasciare a se'per un'ora e mezza. Filtrare su crogiolo filtrante in vetro, previamente ta rato, auutandosi con un leggero vuoto; lavare tre volte con 5 ml di alcol etilico (4.28) senza preoccuparsi di eliminare tutto l'acido acetico. Nettere il crogiolo in stufa per un'ora a 130° C (non oltrepassare i 145° C) raffreddare in essiccatore e pesare.

## 7.6.5. Espressione del risultato

N (ureico) % = 
$$\frac{6,67 \times m}{k!}$$

dove:

m = peso del precipitato ottenuto, espresso in gram mi,

W = peso del campione presente nella parte aliquota prelevata per la determinazione, espresso in grammi.

Effettuare la correzione per la prova in bianco; l'azoto del biureto può generalmente essere assi milato all'azoto ureico senza grande errore, essen do il suo titolo nei concimi composti, in valore assoluto, molto debole.

## 7.6.6. <u>Metodo per differenza</u>

L'azoto ureico può ugualmente essere calcolato secondo la tabella seguente:

Caso	N	N	N
	nitrico	ammoniacale	ureico
1	assente	-	(7.2.4)-(7.5.3)
2	presente		(7.3.3)-(7.5.3)

#### 8. VERIFICA DEI RISULTATI

Prima di ogni analisi controllare il funzionamento de gli apparecchi e la corretta esecuzione della tecnica con una soluzione campione contenente le diverse forme d'azoto in proporzioni vicine partendo da soluzioni titolate di nitrato di potassio (4.3), di solfato d'ammonio (4.4) e di urea (4.5).

### Metodi 3

FOSFORO

Metodo 3.1

ESTRAZIONE

### Metodo 3.1.1

#### ESTRAZIONE DEI FOSFATI SOLUBILI NEGLI ACIDI MINERALI

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili negli acidi minerali.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica esclusivamente ai concimi fosfatici figuranti nell'allegato 1 A e 1 B della vigente legge.

3. PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati del concime con una miscela di acido nitrico e di acido solforico.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

- 4.1. Acido solforico ( $d 20^{\circ} C = 1.84$ ).
- 4.2. Acido nitrico (  $d 20^{\circ} C = 1.40$ ).
- 5. APPARECCHIATURA

Vetreria normale di laboratorio

5.1. Pallone Kjeldahl di capacıtà di almeno 500 ml, oppure pallone da 250 ml munito di un refrigerante a ricadere.

- 5.2. Pallone tarato da 500 ml.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 10,001 g, 2,5 g del campione preparato e trasferirli nel recipiente di attacco (5.1) asciutto.

## 7.2. Estrazione

Addizionare 15 ml di acqua, agritare per mettere la sostanza in sospensione; aggiungere poi 20 ml di acido nitrico (4.2) e, prudentemente, 30 ml di acido solforico (4.1).

Cessata l'eventuale vivace reazione iniziale, porta re lentamente il contenuto del pallone all'ebollizione e mantenervelo per 30 minuti.

Lasciare raffreddare ed aggiungere, con prudenza ed agitando, circa 150 ml di acqua. Fare bollire ancora per 15 minuti.

Raffreddare completamente e trasferire quantitativamente la soluzione in un pallone tarato da 500 ml. Portare a volume, omogeneizzare e filtrare su filtro a pieghe asciutto, esente da fosfati scartando la prima frazione di filtrato.

## 7.3. Determinatione

La determinazione dei fostati così estratti verrà ef fettuata su di una parte aliquota del filtrato limpi do, secondo le modalità descritte nel metodo 3.2.

### Metodo 3.1.2

ESTRAZIONE DEI FOSFATI SOLUBILI NELL'ACIDO FORMICO AL 2 %

## 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili nell'acido formico al 2 % (p/v).

#### 2. CAITPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente ai fosfati naturali "teneri".

### 3. PRINCIPIO

Per differenziare i fosfati naturali "duri" dai fosfati naturali "teneri" si estraggono i fosfati solubili nell'acido formico al 2 % (p/v) operando in condizioni determinate.

## 4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido formico al 2% (p/v)

N o ta

Diluire 82 ml di acido formico (al 98-100 %, d<sub>x</sub>= 1,22 ) a 5 l'con acqua distillata.

5. APPARECCHIATURA

Apparecchiatura normale di laboratorio.

- 5.1. Pallone tarato da 500 ml. La taratura deve lascia re sufficiente spazio per una buona agitazione del liquido (ad esempio: pallone di Stohmann).
- 5.2. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

### 7. MODO DI OPERARE

## 7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,01 g, 5 g del campione preparato e trasferirlo in un pallone asciut to da 500 ml (5.1).

### 7.2. Estrazione

Agitando continuamente, aggiungere una soluzione di acido formico al 2 %, a 20° C + 1, fino a circa

un centimetro dal segno di taratura; portare poi a volume con la medesima soluzione. Tappare ed agitare per trenta minuti in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto, mantenendo la temperatura della soluzione a 20 ° C + 2.

Filtrare poi su filtro a pieghe asciutto esente da fosfati in un recipiente asciutto, scartando la prima frazione di filtrato.

## 7.3. <u>Determinazione</u>

La determinazione dei fosfati così estratti verrà effettuata su di una parte aliquota del filtrato limpi do, secondo le modalità descritte nel metodo 3.2.

#### Metodo 3.1.3

### ESTRAZIONE DEI FOSFATI SOLUBILI NELL'ACIDO CITRICO AL 2 %

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili nell'acido citrico al 2 % (p/v).

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica esclusivamente alle scorie di defosforazione (vedi allegato 1 A e 1 B della vigente legge).

### 3. PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati del concime con una soluzione di acido citrico al 2 % in condizioni determinate.

### 4. REATTIVI

Acqua distilata o demineralizzata.

4.1. Soluzione di acido citrico al 2 % (p/v), preparata con acido citrico per analisi  $(C_5H_8O_7 \cdot H_2O)$ .

Nota

Controllare la concentrazione di questa soluzione in acido citrico per titolazione di un'aliquota di 10 ml con una soluzione 0,1 N di idrossido di sodio; indicatore fenolftaleina. Se la soluzione è esatta si dovranno impiegare 28,55 ml di oda.

- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g , 5 g del campione preparato e trasferirli nel recipiente asciutto, bottiglia o pallone a collo sufficientemente largo, di capacità di almeno 600 ml per permettere una agitazione completa.

## 7.2. Estrazione

Aggiungere al recipiente 500 ± 1 ml di soluzione di acido citrico alla temperatura di 20° C ± 1° C. Aggiungendo la prima porzione di reattivo, agitare vigorosamente per evitare la formazione di grumi ed impedire che particelle di sostanza aderiscano alle pareti del recipiente. Tappare il recipiente ed agitare, in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto, per esattamente 30 minuti, alla temperatura di 20°C ± 2°C.

Trascorso questo tempo, filtrare immediatamente su di un filtro a pieghe, esente da fosfati, asciutto, in un recipiente asciutto, scartando i primi 20 ml di filtrato. Continuare la filtrazione fino ad ottenere la quantità di soluzione necessaria per la determinazione dei fosfati.

# 7.3. Determinazione

La determinazione dei fosfati così estratti verrà effettuata su di una parte aliquota della soluzione filtrata, secondo le modalità descritte al metodo 3.2.

## Metodo 3.1.4.

### ESTRAZIONE DI FOSFATI SOLUBILI NEL CITRATO ANIONICO NEUTRO

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili nel citrato ammonico
neutro.

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica a tutti i concimi per i qua li è prevista la solubilità in citrato ammonico neutro.

### PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati alla temperatura di 65°C con una soluzione di citrato ammonico neutro(pH = 7.0) in condizioni determinate.

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

## 4.1. Soluzione neutra di citrato ammonico(pH=7,0).

Questa soluzione deve contenere 185 g di acido citrico per amalisi, per litro, deve avere un peso specifico, a 20°C, di 1,09 ed un pH di 7,0.

Il reattivo si prepara nel modo seguente :

Sciogliere in circa 1,5 l di acqua, 370 g di acido citrico per analisi (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O) e portare quasi a neutralità aggiungendo 345 ml di soluzione di ammoniaca (28 - 29 % di NH<sub>3</sub>). Se la concentrazione di NH<sub>3</sub> è inferiore al 28 %, aggiungere una quantità di soluzione di ammoniaca corrispondentemente maggiore, riducendo in proporzione la quantità di acqua usata per sciogliere l'acido citrico.

Raffreddare e portare esattamente a neutralita' tenen do immersi nella soluzione gli elettrodi di un pH-me

tro, agglungendo goccia a goccia agitando continuamente con un agitatore altra soluzione di ammoniaca al 28 - 29 % fino ad ottenere esattamente il pH di 7,0 alla temperatura di 20°C. A questo punto portare al volume di 2 l e controllare nuovamente il pH. Con servare il reattivo in recipiente a chiusura ermetica e controllare periodicamente il pH.

- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Bicchiere da 2 1.
- 5.2. PH-metro.
- 5.3. Bevute da 200 o 250 ml.
- 5.4. Palloni tarati da 500 e 2.000 ml.
- 5.5. Bagno termostatico capace di mantenere la temperatura di 65°C, munito di un agitatore conveniente (vedi ad esempio la figura 8)
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

7. MODO DI OPERARE

### 7.1. Pesata

In una bevuta da 200 o 250 ml, contenente 100 ml della soluzione di citrato ammonico neutro previamente riscaldati a 65°C, trasferire la quantità del campio ne preparato pari ad 1 o 3 g (+ 0,001 g) secondo il tipo di concime (vedi allegati 1 A e 1 B della vigen te legge).

# 7.2. Estrazione

Tappare ermeticamente la bevuta ed agitare per mettere il campione in sospensione evitando la formazione di grumi. Togliere per un'istante il tappo per equilibrare la pressione e richiudere la bevuta. Immerge re la bevuta in un bagnomaria regolato per mantenere esattamente la temperatura di 65°C e fissarla all'agi tatore (vedi figura). Durante l'agitazione il livello della sospensione nella bevuta dovrà constantemen te essere al disotto del livello dell'acqua del ba gnomaria (1). L'agitazione meccanica sarà tale da mantenere sempre il campione in sospensione,

Dopo esattamente un'ora di agitazione a 65° C toglie re la bevuta dal bagno, raffreddare immediatamente in corrente d'acqua fino a temperatura ambiente, e, senza attendere, travasare quantitativamente il con tenuto della bevuta in un pallone tarato da ml 500 aiutandosi con una spruzzetta. Portare a volume con acqua, omogeneizzare accuratamente e filtrare su di un filtro a pieghe, asciutto, a velocità media, esen te da fosfati, in recipiente asciutto, scartando le prime frazioni di filtrato (circa 50 ml). Raccogliere in seguito circa 100 ml di liquido.

## 7.3. <u>Determinazione</u>

Determinare, nella soluzione limpida ottenuta, 1 fosfati secondo il metodo 3.2.

Metodi 3.1.5.

ESTRAZIONE CON CITRATO AMMONICO ALCALINO

Metodo 3.1.5.1

Estrazione dei fosfati solubili nel citrato di ammonio alcalino (secondo Petermann a 65°C)

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione a caldo dei fosfati solubili nel citrato ammonico alcalino.

## CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente al fosfato bicalcico precipitato biidrato (CaHPO<sub>4</sub> -2 H<sub>2</sub>O).

<sup>(1)</sup> In mancanza di un agitatore meccanico, si può agitare a mano ogni 5 minuti.

### 3. PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati alla temperatura di 65°C con una soluzione alcalina di citrato ammonico (Petermann) in condizioni determinate.

- 4. REATTIVI
- 4.1. Acqua distillata o demineralizzata avente le mede sime caratteristiche dell'acqua distillata.
- 4.2. Soluzione di Petermann

Caratteristiche

Acido citrico  $(C_6H_8O_7 \cdot H_2O) : 173 g/1$ 

Ammoniaca: N ammoniacale: 42 g/l

pH: compreso fra 9,4 e 9,7

Preparazione a partire da c<u>i</u> tratobiammonico

In un pallone tarato da 5 l, sciogliere 931,0 g di citrato biammonico (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> peso molecolare = 226,19) in circa 3500 ml di acqua. Aggiungere a piccole porzioni, agitando e raffreddando in bagno di acqua corrente, una soluzione di ammoniaca di d 20°C = 0,906. Di questa soluzione, che corrisponde ad una percentuale in peso di N ammoniacale di 20,81, sono necessari 502 ml. Portare la temperatura della soluzione a 20°C e completare il volume a 5000 ml con acqua distillata.

Preparazione a partire da acido citrico ed ammoniaca

In un recipiente da circa 5 l, sciogliere 865,0 g di acido citrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> • H<sub>2</sub>O) in circa 2500 ml di acqua. Aggiungere a piccole porzioni, agitando e raf freddando in bagno d'acqua corrente, una soluzione di ammoniaca di d 20°C = 0,906 servendosi di un imbuto a rubinetto a gambo lungo con la punta immersa nella soluzione citrica. Di questa soluzione, che corrispon de ad una percentuale in peso di N ammoniacale di 20,81, sono necessari 1114 ml. Portare la temperatu ra della soluzione a 20°C, travasarla in un pallone ta

rato da 5000 ml e portare a volume con acqua distillata.

Controllo del titolo in azoto ammoniacale

Pipettare 25 ml della soluzione in un pallone tarato da 250 ml e portare a volume con acqua distillata; omogeneizzare, e su 25 ml di questa ultima soluzione determinare l'azoto ammoniacale secondo il metodo 2.1. Se la soluzione in esame è corretta, si dovranno impiegare, nella distillazione, 15 ml di soluzione di acido solforico 0,5 N. Se il titolo in N ammoniaca le così determinato non raggiungesse o superasse i 42 g/l, aggiungere alla soluzione una certa quantità ad esempio 1 l, di una nuova soluzione di citrato am monico, preparata come la precedente, ma contenente, in eccesso o in difetto, la quantità calcolata di am moniaca necessaria a raggiungere la concentrazione prescritta E' necessario in tale caso effettuare un se condo controllo del titolo in azoto ammoniacale.

le trovato fosse superiore a 42 g/l, si potrà scac ciare l' NH in eccesso o per mezzo di una corrente di gas inerte, o per mezzo di un moderato riscaldamento fino a raggiungere il pH di 9,7. Si effettuerà poi un secondo controllo.

Se il titolo in N ammoniacale fosse inferiore a 42 g/l, occorrerà aggiungere un peso M, od un volume V di soluzione di ammoniaca così calcolati:

 $M = (42 + n \times 2,8) \times \frac{500}{20,81}$ ;  $V = \frac{M}{0,906}$  ml a 20°C dove n = ml di acido solforico 0,5 N implegati nella titolazione

Se V sarà inferiore a 25 ml lo si aggiungera direttamen te nel pallone da 5 l assieme ad una quantità di acido citrico pari a g 0,173 • V .

Se V marà superiore a 25 ml converrrà preparare un nuo vo litro di reattivo nelle condizioni seguenti:

Pesare 173 g di acido citrico. Scioglierli in 500 ml di acqua, aggiungere con le precauzioni indicate sopra, 225 + 1,206 ·V ml della soluzione di ammoniaca che si è usata nella preparazione dei primi 5 l . Portare a volume con acqua, omogeneizzare ed aggiungere la soluzione ai 4,974 l preparati precedentemente.

### 5. APPARECCHI ATURA

- 5.1. Bagnomaria termostatato a 65°C + 1°C (fig. 8)
- 5.2. Pallone tarato da 500 ml. La taratura deve lascia re sufficiente spazio per una buona agitazione del liquido (ad es. pallone di Stohmann).
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

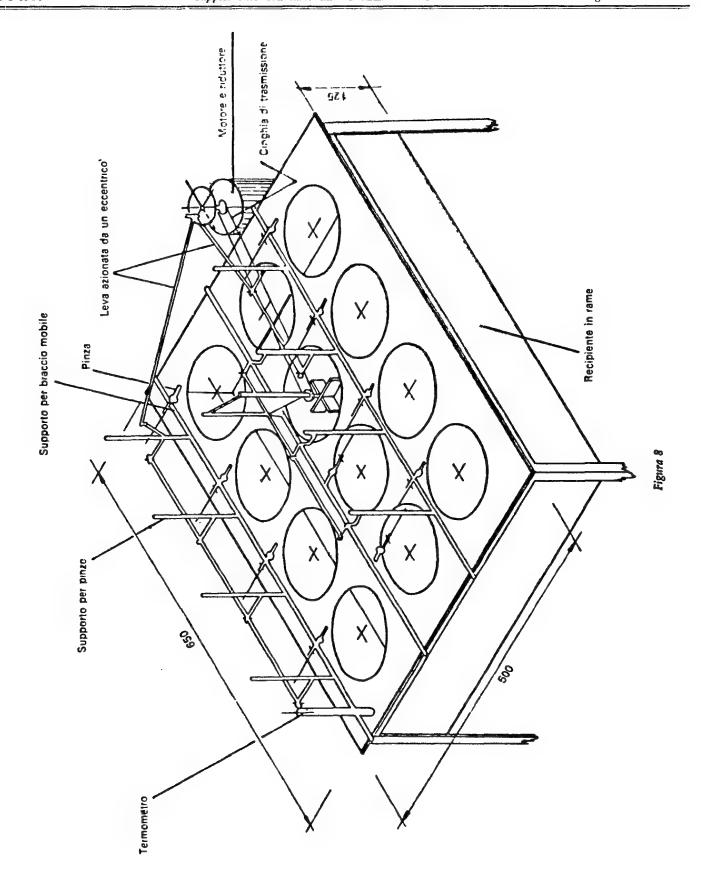
7. MODO DI OPERARE

## 7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 1 g del campione preparato e trasferirlo in un pallone ta rato da 500 ml (5.2).

# 7.2. Estrazione

Aggiungere al contenuto del pallone 200 ml della soluzione alcalina di citrato di ammonio (4.1.).



Tappare il pallone, agitare vigorosamente per evita re la formazione di grumi ed impedire che particelle di sostanza aderiscano alle pareti del pallone.

Mettere il pallone in un bagnomaria, termostatato a 65° C + 1° C ed agitare ogni 5 minuti durante mezz'ora, avendo cura, dopo egni agitazione distappa re momentaneamente il pallone per equilibrare la pressione. Il livello della soluzione nel pallone do vra'essere mantenuto sotto il livello dell'acqua del bagno maria. Lasciare ancora il pallone immerso nel bagnomaria a 65°C per un'ora, agitando ogni 10 minuti. Trascorso questo tempo, raffreddare a temperatura ambiente (circa 20°C), portare a volume con acqua distillata, omogeneizzare e filtrare su filtro a pieghe asciut to, esente da fosfati scartando le prime frazioni di filtrato.

## 7.3. Determinazione

La determinazione dei fosfati così estratti verrà ef fettuata su di una parte aliquota della soluzione ottenuta, secondo le modalità descritte al metodo 3.2.

#### Metodo 3.1.5.2.

Estrazione dei fosfati solubili nel citrato di ammonio alcalino, (secondo Petermann a temperatura ambiente)

## 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione a freddo dei fosfati solubili nel citrato ammonico alcalino.

### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente ai fosfati termici.

### 3. PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati alla temperatura di circa 20°C con una soluzione alcalina di citrato ammonico (Petermann), in condizioni determinate.

## 4. REATTIVI

Vedi metodo 3.1.5.1.

#### 5. APPARECCHIATURA

- Vetreria normale di laboratorio, accuratamente lavata, e pallone tarato da 250 ml. La taratura deve lascia re sufficiente spazio per una buona agritazione del liquido (ad esempio: pallone di Stohmann).
- 5.2. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

# 7. MODO DI OPERARE

# 7.1. Pesata\_

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g , 2,5 g del campione preparato , e trasferirl in un pallone tarato da 250 ml (5.1).

# 7.2. Estrazione

Aggiungere una piccola quantità dælla soluzione di citrato ammonico alla temperatura di 20°C ed agitare vigorosamente per evitare la formazione di grumi ed impedire che particelle di sostanze aderiscano alle pareti del pallone; completare il volume con la medesima soluzione di citrato ammonico e tappare il pallone.

Agitare per due ore in agitatore meccanico da 35 a 40 rotazioni al minuto (5.2). Trascorso questo tempo fil trare immediatamente attraverso un filtro a pieghe, asciutto, esente da fosfati, in un recipiente asciutto, scartando la prima frazione di filtrato.

# 7.3. Determinazione

La determinazione dei fosfati così estratti verrà effettuata su di una parte aliquota della soluzione ottenuta, secondo le modalità descritte al metodo 3.2.

### Metodo 3.1.5.3

# Estrazione dei fosfati solubili nel citrato ammonico alcalino di Joulie

# 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili nel citrato ammonico alcalino di Joulie.

# 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica a tutti i concimi fosfatici semplici e composti nei quali i fosfati si trovano allo stato di sali "allumino-calcici).

# 3. PRINCIPIO

Estrazione dei fosfati alla temperatura di circa 2000 in condizioni ben definite, ed eventualmente in presenza di 8-idrossichinolina, con una soluzione di citrato ammonico alcalino (Joulie).

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Soluzione alcalina di citrato ammonico secondo Joulie.

Questa soluzione contiene 400 g di acido citrico e 153 g di ammoniaca per litro. Il titolo in ammoniaca libe ra è di circa 55 g/l; si può preparare secondo uno dei modi descritti di seguito.

4.1.1. In un pallone tarato da 11 munito di tappo sciogliere 400 g di acido citrico per analisi (C,H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O) in circa 600 ml di ammoniaca (d 20°C = 0,925 = 200 g di NH<sub>2</sub>/l). L'acido citrico è aggiunto in porzioni successive di circa 50-80 g, raffreddando in modo che la temperatura della soluzione non superi i 50°C. Completare il volume di 1 l con la soluzione di ammoniaca.

4.1.2. In un pallone tarato da 1 l sciogliere 432 g di citrato biammonico per analisi (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Aggrungere 440 ml di soluzione di ammoniaca (d 20°C = 0,925) e completare il volume con acqua.

#### Nota

Controllo della quantità di ammoniaca libera: prele vare 10 ml di soluzione di citrato e diluirli, in un pallone tarato, a 250 ml con acqua distillata. Su 25 ml di questa soluzione determinare l'azoto ammoniaca le secondo il metodo 2.1. (variante "c").

1 ml di  $H_2SO_4O_5N = O_5OO8516$  g di  $NH_3$ .

Operando in queste condizioni, il reattivo è considerato idoneo quando i ml di acido 0,5 N consumati nella titolazione sono compresi fra 17,8 e 18.

Si aggiungeranno 4,25 ml di soluzione di ammoniaca (d 20°C = 0,925) per ogni frazione di 0,1 ml in difetto rispetto al minimo di 17,8 ml.

- 4.2. 8-idrossichinolina in polvere.
- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Mortaio, con pestello, di 8 cm di diametro in vetro o porcellana
- 5.2. Palloni tarati da 500 ml
- 5.3. Pallone tarato da 11.
- 5.4. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7/ MODO DI OPERARE
- 7.1. Pesata\_

Pesare con l'approssimazione di 0,0005 g, 1 g del campione preparato, e trasferirli nel mortaio. Umidificare con circa una dozzina di gocce di soluzione di citrato (4.1.) e disgregare accuratamente con pestello.

# 7.2. Estrazione

Aggiungere 20 ml della soluzione di citrato (4.1.) e stemperare la pasta nel liquido, lasciare decanta re per circa 1 minuto.

Versare il liquido in un pallone tarato da 500 ml evitando di versare le particelle più grosse che possano essere sfuggite alla prima disgregazione. Disgregare ancora il residuo con altri 20 ml di soluzione di citrato ripetendo l'operazione descritta,5 volte comples sivamente, per trasferire tutto il prodotto nel pallo ne. La quantità totale di citrato utilizzata dovrà es sere di circa 100 ml.

Lavare mortaio e pestello con 40 ml di acqua distillata trasferendo il liquido nel pallone tarato.

Tappare al pallone ed agutare per 3 ore con l'agitatore (5.4.) da 35 a 40 rotazioni al minuto.

Lasciare riposare per 15-16 ore, poi agitare nuovamente hell'agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto per 3 ore. Avere l'avvertenza di mantenere la temperatura, durante l'intera estrazione, a 20°C ± 2°C.

Portare a volume con acqua distillata, filtrare su filtro asciutto scartando la prima frazione e raccogliere il filtrato limpido in un recipiente asciutto.

# 7.3. <u>Determinazione</u>

La determinazione dei fosfati così estratti verrà effettuata su di una parte aliquota del filtrato limpido secondo il metodo 3.2.

# 8. ALLEGATI

L'uso dell'8-idrossichinolina rende possibile l'applicazione di questo metodo ai concimi contenenti magnesio. L'impiego di questo reattivo (4.2) è consigliato quando il rapporto fra i titoli in magnesio e in anidride fosforica è superiore a 0,03 (Mg/P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>) 0,03). In questo caso aggiungere alla pesata del campione già inumidita in mortaio, 3 g di 8-idrossichinolina. L'impiego di questo reattivo in assenza di magnesio

non porta a variazioni nell'estrazione e quindi solo in assenza ĉerta di magnesio si può evitare questa aggiunta

# Metodo 3.1.6.

# ESTRAZIONE DEI FOSFATI SOLUBILI IN ACQUA

## 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dei fosfati solubili nell'acqua.

# 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Tutti i concimi, compresi i concimi composti, nei qua li è prevista la determinazione dei fosfati solubili in acqua.

# 3. PRINCIPIO

Estrazione con acqua, in agitatore rotativo, in condizioni determinate.

# 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesi me caratteristiche dell'acqua distillata.

# 5. APPARECCHIATURA

- 5.1. Pallone tarato da 500 ml. La taratura deve lasciare sufficiente spazio per una buona agitazione del liquido (ad esempio: palloni di Stohmann).
- 5.2. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

# 7. MODO DI OPERARE

# 7.1. Pesata\_

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 5 g del campione preparato e trasferirli m un pallone tarato da 500 ml (5.1).

# 7.2. Estrazione

Aggiungere al pallone 450 ml di acqua distillata la cui temperatura deve essere compresa fra 20° e 25° C.

Agitare, in agitatore rotativo, per 30 minuti a 35-40 rotazioni al minuto (5.2.).

Trascorso questo tempo, portare a volume con acqua, omogeneizzare accuratamente e filtrare, su filtro a pieghe esente da fosfati e asciutto, in recipiente asciutto.

# 7.3. Determinazione

La determinazione dei fosfati così estratti verrà ef fettuata su di una parte aliquota della soluzione ottenuta, secondo le modalità descritte al metodo 3.2.

### Metodo 3.2.

DETERMINAZIONE DEI FOSFATI ESTRATTI (metodo gravimetrico al fosfomolibdato di chinolina)

### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazio ne dei fosfati negli estratti di concime.

### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica a tutti gli estratti di concime preparati per la determinazione dei fosfati.

#### 3. PRINCIPIO

Dopo idrolisi eventuale, l'acido fosforico (1) è precipitato in ambiente acido come fosfomolibdato di chi nolina.

Dopo filtrazione e lavaggio il precipitato è seccato a 250°C e pesato. Sia che si utilizzi per la precipitazione un reattivo a base di molibdato di sodio o di molibdato di ammonio, nelle condizioni prescritte,

<sup>(1)</sup> Fosforo solubile in acidi minerali, solubile in acqua, solubile nelle soluzioni di citrato ammonico, solubile nell'acido citrico al 2 %, solubile nell'acido formico al 2 %.

nessuna interferenza viene esercitata dalle sostan ze o dai composti che possono essere presenti nelle soluzioni (acidi minerali ed organici, ioni ammonio, silicati solubili, ecc.).

### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata.

- 4.1. Acido nitrico concentrato per analisi (d = 1,40).
- 4.2. Reattivo precipitante.
- 4.2.1. Preparazione del reattivo a base di molibdato di sodio.

Soluzione A: sciogliere 70 g di molibdato di sodio (biidrato) per analisi in 100 ml di acqua distillata Soluzione B: sciogliere 60 g di acido citrico monoidra to per analisi in 100 ml di acqua distillata ed aggiun gere 85 ml di acido nitrico concentrato (4.1).

Soluzione C: aggiungere, agitando, la soluzione A alla soluzione B ottenendo così la soluzione C.

Soluzione D: a 50 ml di acqua distillata aggiungere 35 ml di acido nitrico concentrato, poi 5 ml di chinolina pura distillata di fresco. Aggiungere questa so luzione alla soluzione C, omogeneizzare accuratamente e lasciare riposare una notte al buio. Completare infine a 500 ml con acqua distillata, omogeneizzare di nuovo e filtrare su imbuto filtrante (vedi punto 5 "apparecchiatura").

4.2.2. Preparazione del reattivo a base di molibdato di ammonio.

Soluzione A: sciogliere 100 g di molibdato di ammonio per analisi in 300 ml di acqua distillata, scaldando dolcemente ed agitando di tanto in tanto.

Soluzione B: Sciogliere 120 g di acido citrico monoidrato per analisi, in 200 ml di acqua distillata; ag giungere poi 170 ml di acido nitrico concentrato (4.1).

Soluzione C: a 70 ml di acido nitrico concentrato (4.1) aggiungere 10 ml di chinolina pura distillata di fresco.

Soluzione D: aggiungere lentamente, agitando bene, la soluzione A alla soluzione B. Dopo aver accuratamente omogeneizzato, aggiungere a questa miscela la soluzione C e portare alvolume di 11 con acqua. Lasciare riposare 2 giorni al buio e filtrare poi con imbuto filtrante (vedi punto 5 "apparecchiature").

I reattivi 4.2.1 e 4.2.2. sono di applicazione quivalente; debbono essere conservati al buio in flaco ni di polietilene a chiusura ermetica.

- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Bevute da 500 ml a collo largo.
- 5.2. Pipette di precisione da 10;25 e 50 ml.
- 5.3. Crogioli filtranti di porosità da 5 a 20 M.
- 5.4. Bevuta caudata per filtrasione sotto vuoto.
- 5.5. Stufa regolabile a 250°C (+ 10°C).
- 5.6. Imbuti filtranti con setto poroso di porosità da 5 a 20  $\mu$ .
- 6. MODO DI OPERARE
- 6.1. Prelievo della soluzione

Con pipetta di precisione prelevate una parte aliquota dell'estratto di concime (vedi tabella 2) con tenente circa 0,010 g di P<sub>0</sub> e trasferirla in una bevuta da 500 ml. Aggiungere 15 ml di acido nitrico concentrato(4.1) (1) e diluire con acqua fino a circa 100 ml.

<sup>(1) 21</sup> ml quando la soluzione da precipitare contiene più di 15 ml di soluzione di citrato (citrato neutro, citrato alcalino di Petermann o di Joulie).

Tabella 2

Parti aliquote delle soluzioni di fosfati da prelevare per la precipitazione come fosfomolibdato di chinolina

% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> del con cime	% P del concime	Pesata (g)	Dilui- zione (a ml)	Pre- lievo (ml)	Dilui- zione (a ml)	Prelievo per la precipi tazione (ml)	Fattore (F) di conversione da fosfo- molibdato di chino lina a % di P205	Fattore (F')di conver- sione del fosfomo libdato di chi- nolina a % di P
5-10	2,2-4,4	<b>1</b> 5	500 500	1 1	1 1	50 10	32,074 32,074	13,984 13,984
10-25	4,4-11£	1 5	500 500	- 50	<b>-</b> 500	25 50	64,148 64,148	27,968 27,968
+ di 25	+ di 11	<b>1</b> 5	500 500	<b>-</b> 50	- 500	10 25	160,370 128,296	69,921 55,937

# 6.2. <u>Idrolisi</u>

In presenza di metafosfati, di pirofosfati o di poli fosfati si effettuerà l'idrolisi di questi composti nel modo seguente:

Portare il contenuto della bevuta a leggera ebollizione, mantenendola poi fino a che l'idrolisi sia completa (generalmente per un'ora). Si eviteranno perdite dovute a spruzzi o ad un'evaporazione ecces siva che farebbe diminuire il volume di più della metà, utilizzando un refrigerante a ricadere. Alla fine dell'idrolisi, ripristinare il volume iniziale della soluzione.

# 6.3. Taratura del crogiolo

Seccare il crogiolo filtrante (5.3) per 15 minuti nel la stufa ad una temperatura di 250°C. Pesare dopo, raffreddamento in essiccatore.

# 6.4. Precipitazione

Scaldare ad ebollizione incipiente la soluzione acida contenuta nella bevuta; procedere poi alla precipitazione aggiungendo, goccia a goccia, ed gitando continuamente, 40 ml del reattivo precipitante di cui ai punti 4.2.1. o 4.2.2. (1) Portare la bevuta su bagno maria bollente per 15 minuti agitando di tanto in tanto. Si può filtrare immediatamente oppure dopo raffreddamento.

# 6.5. Filtrazione e lavaggio

Far decentare e filtrare sotto vuoto; lavare il precipitato nella bevuta con 30 ml di acqua. Decantare e filtrare la soluzione. Ripetere 5 volte questa operazione e trasferire poi quantitativamente il resto del precipitato nel crogiolo aiutandosi con una spruzzetta. Lavare 4 volte con complessivamente 20 ml di acqua aggiungendo nuova acqua di lavaggio solo a filtrazione praticamente completa della precedente. Asciugare a fondo per aspirazione il precipitato.

# 6.6. Essiccamento e pesata

Asciugare l'esterno del crogiolo con carta da filtro. Portare il crogiolo in stufa e mantenervelo fino a peso costante alla temperatura effettiva di 250°C + 10°C (generalmente 15 minuti sono sufficienti); lasciare raffreddare in essiccatore a temperatura ambiente e pesare rapidamente.

# 6.7. Prove in bianco

Per ciascuna serie di determinazioni effettuare una prova in bianco impiegando i reattivi ed i solventi nelle medesime proporzioni impiegate nell'estrazione (soluzione di citrato, ecc.) e tenerne conto nel cal colo del risultato finale.

<sup>(1)</sup> Perla precipitazione delle soluzioni di fosfato contenente più di 5 ml di soluzione di citratogmmonlo (di Petermann o di Joulie) e che sono stati acidificati con 21 ml di acido nitrico concentrato, utilizzare 80 ml di reattivo.

# 6.8. Prova di controllo

Effettuare la determinazione su di una parte aliquota di una soluzione acquosa di fosfato monopotassico per analisi contenente 0,010 g di  $P_2O_5$ .

# 7. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Utilizzando le pesate e le diluizioni indicate nel la tabella, applicare la formula seguente:

$$P_2^0_5$$
 % del concime = (A - a) x F,

P % del concime =  $(A - a) \times F'$ ,

dove :

A = peso in grammi del fosfomolibdato di chinolina,

a = peso in grammi del fosfomolibdato di chinolina ottenuto nella prova in bianco,

F e F' = fattore appropriato per P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o per P delle ultime 2 colonne della tabella 2.

Con pesate e diluizioni differenti da quelle della tabella, la formula da applicare è la seguente:

$$P \% \circ P_2 \circ \% \text{ del concime} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

dove :

f = fattore di trasformazione del fosfomolibdato di chinolina in P = 0.013984, in  $P_2O_5 = 0.032074$ ,

D = fattore di diluizione,

M = peso in grammi del campione analizzato.

Metodo 4

#### POTASSIO

#### Metodo 4.1.

#### DETERMINAZIONE DEL POTASSIO SOLUBILE IN ACQUA

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione ponderale, del potassio solubile in acqua

# 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo è applicabile a tutti i concimi potassici per i quali la vigente normativa prevede la dichiarazione del titolo di potassio solubile in acqua.

# 3. PRINCIPIO

Il potassio del campione viene solubilizzato con acqua. Le sostanze che possono interferire vengono eliminate o complessate con appositi trattamenti dopo di che il potassio viene precipitato come te trafenilborato in ambiente debolmente alcalino.

# 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesi me caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Formaldeide per analisi

Soluzione limpida a 25-35 % di formaldeide.

- 4.2. Potassio cloruro per analisi
- 4.3. Soluzione di idrossido di sodio 10 N, esente da potassio.
- 4.4. Soluzione di indicatore.

Sciogliere 0,5 di fenolftaleina in alcol etilico a 90° e portare al volume di 100 ml.

# 4.5. Soluzione di EDTA

Sciogliere in acqua 4 g del sale bisodico biidrato dell'acido etilendiamminotetrascetico in un pallone tarato da 100 ml. Portare a volume e omogeneizzare. Conservare questo reattivo in una bottiglia di plastica.

### 4.6. Soluzione di TPBS

Sciogliere 32,5 g di tetrafenilborato di sodio in 480 ml di acqua, aggiungere 2 ml della soluzione di idrossido di sodio (4.3) e 20 ml di una soluzione di cloruro di magnesio (100 g di MgCl<sub>2</sub>° 6H<sub>2</sub>O per litro).

Agitare per 15 minuti(preferibilmente con agitatore magnetico) e filtrare su filtro "senza ceneri" a filtrazione lenta.

Conservare questo reattivo in un recipiente di plastica.

4.7. Liquido di lavaggio

Diluire 20 ml della soluzione di TPBS (4.6) a un litro con acqua.

4.8. Acqua di bromo

Soluzione acquosa satura.

- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Palloni tarati da 1000 ml.
- 5.2. Bicchieri da 250 e 600 ml.
- 5.3. Crogioli filtranti con setto poroso da 5 a 20 p.
- 5.4. Stufa termostatica regolabile a 120°C ± 10°C.
- 5.5. Essiccatore.

# 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

Nel caso di sali potassici grezzi, la finezza del campione deve essere tale che la pesata per l'ana lisi sia rappresentativa del campione stesso. SI prescrive per questi prodotti di attenersi a quanto stabilito al metodo Ipunto 6,a).

# 7. MODO DI OPERARE

# 7.1. Pesata\_

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 10 g

del campione preparato (5 g per i sali di

potassio contenenti più del 50 % di K espresso come

K<sub>2</sub>0) e trasferirli in un bicchiere da 600 ml con cir

ca 400 ml di acqua. Portare il contenuto del bicchie

re all'ebollizione e mantenervelo per 30 minuti. Raf

freddare, travasare quantitativamente in un pallone

tarato da un litro. Portare a volume con acqua distil

lata, omogeneizzare e filtrare in un recipiente asciut

to, scartando i primi 50 ml di filtrato vedi punto

7.6, lettera a), della nota concernente il modo di

operare.

# 7.2. <u>Preparazione della parte aliquota per la precipita-zione</u>

Prelevare, con una pipetta, una parte aliquota del filtrato contenente da 0,025 a 0,050 g di potassio (vedi tabella 3) e trasferirla in un bicchiere da 250 ml. Se necessario aggiungere acqua fino a 50 ml. Per evitare eventuali interferenze, aggiungere 10 ml della soluzione di EDTA (4.5), qualche goccia di fenolfta leina (4.4) e, agitando, goccia a goccia, tanta soluzione di idrossido di sodio 10 N (4.3) fino a colorazione rossa più qualche goccia in eccesso (generalmen te 4 ml di soluzione di idrossido di sodio è sufficiente per la neutralizzazione e per l'eccesso).

Per eliminare la maggior parte dell'ammoniaca [vedi punto 7.6, lettera b), della nota concernente il mo

do di operare], fare bollire dolcemente per 15 minuti. Aggiungere, se necessario, acqua fino a ripristinare il volume di 60 ml.

Portare nuovamente il contenuto del bicchiere alla ebollizione, allontanare la fonte di calore ed aggiungere 10 ml della soluzione di formaldeide (4.1). Aggiungere ancora qualche goccia di fenolftaleina e, se necessario, qualche goccia di soluzione di idrossido di sodio 10 N fino a decisa colorazione rossa. Scal dare il bicchiere, coperto con un vetro di orologio; su bagnomaria bollente per 15 minuti.

# 7.3. Taratura del crogiolo

Seccare il crogiolo filtrante (5.3) fino a peso costante (circa 15 minuti)nella stufa termostatata a 120°C.

Raffreddare in essiccatore e pesare.

# 7.4. Precipitazione

Togliere il bicchiere dal bagnomaria e, agitando, aggiun gere, goccia a goccia, 10 ml della soluzione di TPBS (4.6). (Per effettuare questa aggiunta occorrono circa 2 minuti). Attendere almeno 10 minuti prima di fil trare.

# 7.5. <u>Filtrazione e lavaggio</u>

Filtrare sotto vuoto sul crogiolo filtrante tarato, lavare il bicchiere col liquido di lavaggio (4.7), lavare il precipitato 3 volte col liquido di lavaggio (circa 60 ml in totale) e 2 volte con 5-10 ml di acqua.

# 7.6. Essiccamento e pesata

Asciugare l'esterno del crogiolo con carta da filtro; lasciare il crogiolo in stufa alla temperatura effet tiva di 120°C per un'ora e mezzo. Raffreddare in essiccatore a temperatura ambiente e pesare rapidamente.

# Nota concernente il modo di operare

- a) Se il filtrato è colorato in bruno, prelevare con una pipetta una parte aliquota contenente al massimo 0,10 g di K espresso come K<sub>2</sub>0 e trasferirla in un pallone tarato da 100 ml. Aggiungere della acqua di bromo e portare all'ebollizione per eliminare l'eccesso di bromo. Dopo raffreddamento, por tare a volume, filtrare e determinare il potassio normalmente su di una parte aliquota del filtrato.
- b) Quando esista la certezza dell'assenza o della pre senza di azoto ammoniacale solo in tracce, si può evitare l'ebollizione per i 15 minuti.

# 7.7. Parti aliquote da prelevare e fattori relativi

% K <sub>2</sub> 0 nei co <u>n</u> cimi	% K nei co <u>n</u> cimi	Pesata	Parte aliquota di estratto prelevata per la di luizione	Diluizi <u>o</u> ne	Parte ali quota pre levata per la preci- pitazione	Fattore di tra- sforma- zione F g di TPBK in K <sub>2</sub> 0 %	
		(g)	(ml)	(m1)	(ml)		
5-10	4,2-8,3	10	-	-	50	26,280	21,812
10-20	8,3-16,6	10	-	-	25	52,560	43,624
20-50	16,6-41,5	10	oppure 50	- 250	10 50	131,400 131,400	109,060 109,060
più di 50	più di 41,5	5	oppure 50	- 250	10 50	262,800 262,800	218,120 218,120

Tabella 3

# 7.8. Prova in bianco

Per clascuna serie di determinazioni, effettuare una prova in bianco impiegando unicamente i reattivi nel la quantità utilizzata nell'analisi e tener conto del risultato nel calcolo.

# 7.9 Prova di controllo

Per controllare la tecnica analitica effettuare una determinazione su di una parte aliquota di una soluzione acquosa di cloruro di potassio contenente un massimo di 0,040 g di K espresso come  $K_2$ 0.

# 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Se si utilizzano le pesate e le diluizioni indicate\* nella tabella 3, si applicano le formule seguenti:

$$\% K_2 0 = (A - a) F$$

$$% K = (A - a) F$$

dove :

A = peso in grammi di TPBK,

a = peso in grammi di TPBK ottenuto nella prova in bianco,

F e F' = fattori delle ultime colonne della tabella.

Con pesate e diluizioni differenti da quelle indicate nella tabella 3 si applicherà la formula seguente:

$$K_2O \% = \frac{(A-a) \times f \times D \times 100}{M}$$

oppure

$$K = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

dove :

A e a = conservano lo stesso significato della for mula precedente,

f = fattore di conversione TPBK in  $K_2^0 = 0,1314$ 

f' = fattore di conversione  $\mathbb{T}PBK$  in K = 0,109

D = fattore di diluizione

M = peso in grammi della sostanza solubilizzata.

# Metodi 5

### MAGNESIO

# Metodo 5.1

## DETERMINAZIONE DEL MAGNESIO SOLUBILE IN ACQUA

# 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determina zione del magnesio solubile in acqua.

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica esclusivamente ai concimi per i quali la vigente legge, prevede la dichia razione del titolo in magnesio solubile in acqua.

# 3. PRINCIPIO

Solubilizzazione del magnesio per ebollizione in acqua.

Prima titolazione con EDTA del Ca e del Mg in presenza di nero eriocromo T.

Seconda titolazione con EDTA del Ca in presenza di calceina o di acido calconcarbonico. Determinazione del magnesio per differenza.

# 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

# 4.1. Soluzione campione di magnesio, 0,05 molare.

Pesare 2,016 g di ossido di magnesio per analisi, previamente calcinato per due ore a 600°C, e trasferirli in un bicchiere con 100 ml di acqua. Aggiungere, agitando, 120 ml di soluzione di acido cloridrico circa N.Dopo completa soluzione travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro, portare a volume con acqua e omogeneizzare. Controllare con precisione, con il metodo gravimetrico al fosfato ammonico-magnesiaco, il titolo della soluzio ne: 1 ml dovrà contenere 1,216 mg di magnesio (=2,016 mg di MgO).

# 4.2. Soluzione 0.05 molare di EDTA

Pesare 18,61 g del sale bisodico dell'acido etilen diamminotetraacetico (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O), trasferirli in un bicchiere da un litro e scioglier li con 600-800 ml di acqua. Travasare quantitativa+ mente la soluzione in un pallone tarato da un litro, portare a volume ed omogeneizzare. Controllare con la soluzione campione (4.1) prelevandone 20 ml e ti tolando secondo la tecnica descritta al punto 7.4.1.

1 ml della soluzione di EDTA devo corrispondere a 1,216 mg di Mg o 2,016 mg di Mg O ed a 2,004 mg di Ca od a 2,804 mg di CaO (vedi note 9.1 e 9.6 di cui al punto 9).

# 4.3. Soluzione campione di calcio 0,05 molare

Pesare 5.004 g di carbonato di calcio per analisi andro e trasferirli in un bicchiere con 100 ml di acqua. Aggiungere lentamente, agitando, 120 ml di soluzione di acido cloridrico circa N. Scaldare all'ebollizione per scacciare l'anidride carbonica, raffredda re e travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro.

Portare a volume con acqua ed omogenizzare. Controllare la corrispondenza di questa soluzione con la soluzione (4.2) secondo la tecnica descritta al punto 7.4.2. Un ml di questa soluzione dovrà contenere 2,004 mg di Ca (=2,804 mg di CaO) e corrispondere ad un ml della soluzione di EDTA 0,05 molare (4.2).

# 4.4. Indicatore calceina

Miscelare accuratamente in mortaio 1 g di calceina con 100 g di cloruro di sodio. Utilizzare 0,010 g di questo miscuglio. L'indicatore vira dal verde all'arancio; si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione arancione priva di riflessi verdi.

# 4.5. Indicatore acido calconcarbonico.

Sciogliere 0,40 g di acido calconcarbonico in 100 ml di alcol metilico. Utilizzare 3 gocce di questa soluzione. L'imicatore vira dal rosso al blu, si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione blu prima di riflessi rossi.

4.6. Indicatore nero eriocromo T.

Sciogliere 0,30 g di nero eriocromo T in una misce la di 25 ml di alcol propilico e di 15 ml di trieta nolamina. Utilizzare 3 gocce di questa soluzione. Questo indicatore vira dal rosso al blu; si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione blu prima di riflessi rossi. Per il viraggio è necessaria la presenza di magnesio; se necessario aggiungere quin di, durante la titolazione, 0,1 ml della soluzione campione di magnesio (4.1).

In presenza contemporanea di calcio e magnesio, vie ne complessato dall'EDTA prima il calcio, poi il magnesio; in questo caso si ottiene dalla titolazione il totale dei due elementi.

4.7. Cianuro di potassio

Soluzione acquosa al 2 % di KCN .

4.8. Soluzione di idrossido di potassio e di cianuro di potassio

Sciogliere in acqua 280 g di KOH e 66 g di KCN, portare al volume di un litro ed omogeneizzare.

4.9. Soluzione tampone a pH 10,5

Sciogliere 33 g di cloruro di ammonio in 200 ml di acqua, aggiungere 250 ml di soluzione di ammonia-ca di d=0,91, portare al volume di 500 ml con acqua ed omogeneizzare. Controllare periodicamente il pH di questa soluzione.

- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Agitatore magnetico o meccanico.
- 5.2. pH-metro.
- 5.3. Palloni tarati da 500 ml.
- 5.4. Bicchieri da 300 ml.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

vedi metodo 1.

# 7. MODO DI OPERARE

# 7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 5 g del campione preparato e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml.

# 7.2. Preparazione della soluzione

Aggiungere circa 300 ml di acqua. Far bollire per 30 minuti; raffreddare, portare a volume, omogeneizzare e filtrare.

# 7.3. Prova di controllo

Effettuare una determinazione su parti aliquote del le soluzioni campione 4.1 e 4.3 tali da avere un rap porto Ca/Mg prossimo o uguale a quelle del campione da analizzare.

A questo scopo prelevare a millilitri della soluzione campione 4.3 e (b-a) ml della soluzione campione 4.1.

a e b esprimono i millilitri di soluzione di EDTA utilizzati nelle due titolazioni effettuate nella analisi del campione. Questo procedimento è corretto solo se le varie soluzioni di EDTA, di calco e di magnezio sono esattamente equivalenti. Diversamente è necessario apportare le indispensabili correzioni.

# 7.4. Determinazione

# 7.4.1. Titolazione in presenza di nero eriocromo T

Con una pipetta prelevare una parte aliquota della soluzione da analizzare (vedi punto 7.5) e trasferrala in un bicchiere da 300 ml:diluire con acqua fino a circa 100 ml. Aggiungere 5 ml della soluzione tampone (4.9). Il pH misurato potenziometricamente dovrà essere uguale a 10,5 ± 0,1. Aggiungere 2 ml della soluzione di cianuro di potassio (4.7) e 3 gocce dell'indicatore nero eriocromo (4.6). Agitare moderatamente e titolare con la soluzione di EDTA (4.2) (vedi punta 9.2, 9.3 e 9.4). Siano b i millilitriusati di soluzione di EDTA 0,05 molare.

7.4.2. Titolazione in presenza di calceina o di acido calconcarbonico.

Con una pipetta prelevare una parte aliquota della soluzione da analizzare uguale a quella prelevata per la titolazione di cui al punto precedente e trasferirla in un bicchiere. Diluire con acqua fino a 100 ml; aggiungere 10 ml della soluzione di idros sido di sodio e di cianuro di potassio (4.8) e le quantità prescritte dell'indicatore (4.4 o 4.5). Agitare moderatamente e titolare con la soluzione di EDTA (vedi punti 9.2, 9.3 e 9.4). Siano a i ml usati di soluzione di EDTA 0,05 molare.

7.5. \_ Parti aliquote da prelevare per la determinazione

Tipo di concime	Parte aliquota da prelevare per ogni titolazione	•	
	(ml)		
Nitrato di calcio e magnesio	20	0,200	
Solfonitrato di ammonio e magnesio	50	0,500	
Sali grezzi di potassio	25	0,250	
Cloruro di potassio e magnesio	25	0,250	
Solfato di potassio e magnesio	25	0,250	

#### Note

- 1. Per tutti i concimi la pesata effettuata è uguale a 5 g ed il volume totale della soluzione da analizzare è di 500 ml.
- 2. Nella titolazione con l'indicatore nero eriocromo T, non si dovrà superare la quantità di 25 ml di soluzione di EDTA. Ridurre eventualmente la parte aliquota prelevata; al contrario quando la quantità consumata sia minima; si potrà aumentare il prelievo.
- 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

MgO % nel concime = 
$$\frac{(b-a) \times T}{M}$$

Mg % nel concime = 
$$\frac{(b-a) \times T^{\bullet}}{M}$$

#### dove:

- T = concentrazione della soluzione di EDTA: in caso di soluzione esattamente 0,05 M, T è uguale a 0,2016 e T' è uguale a 0,1216
- M = peso del campione presente nella parte aliquota prelevata espresso in grammi (vedi punto 7.5).
- 9. NOTE
- 9.1. Il rapporto stechiometrico EDTA/metallo nelle determinazioni complessometriche è sempre di 1 : 1, qualunque sia la valenza del metallo, anche se la valenza dell'EDTA è uguale a 4. La soluzione titolata di EDTA e le soluzioni campioni saranno quindi "molari" e non "normali".
- 9.2. Gli indicatori complessometrici sono spesso sensibili all'azione dell'aria. La soluzione può quindi decolorarsi durante la titolazione. Occorre in questo casò aggiungere ancora una odue gocce di indicatore Questo inconveniente si verifica soprattutto per il nero eriocromo e per l'acido calconcarbonico.
- 9.3. I complessi metallo-indicatore sono alle volte relativamente stabili e si può avere una certa inerzia nel viraggio.

Le ultime gocce di EDTA debbono dunque essere aggiunte lentamente e ci si dovrà assicurare di non aver superato il punto di viraggio aggiungendo una goccia di una delle soluzioni campione di magnesio (4.1) o di calcio (4.3).

Questo è specialmente il caso del complesso eriocro mo-magnesio.

9.4. Il viraggio dell'indicatore non dovrà essere osservato dall'alto in basso, ma orizzontalmente, attraverso la soluzione, ed il bicchiere dovrà essere collocato su di un piano bianco, in buona posizione rispetto alla sorgente di luce.

Si può altres) apprezzare agevolmente il viraggio collocando il bicchiere sopra un vetro smeriglia to attraverso il quale filtri la luce di una lampa da di media potenza (25 W).

9.5. L'esecuzione di questa determinazione esige una certa esperienza da parte dell'analista, che si dovrà esercitare, fra l'altro, a cogliere i viraggi con le varie soluzioni campione (4.1) e (4.3).

Si consiglia di far eseguire l'analisi sempre dallo stesso operatore.

9.6. L'impiego di una soluzione di EDTA a titolo garantito può semplificare il controllo dell'equi valenza delle soluzioni campioni 4.1, 4.2, 4.3.

## METODO 5.2

#### DETERMINAZIONE DEL MAGNESIO TOTALE

1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione del magnesio totale.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede l'indi cazione del titolo in magnesio totale.

3. PRINCIPIO

Solubilizzazione del magnesio per ebollizione in una soluzione acida diluita.

Prima titolazione con EDTA del Ca e del Mg no presenza del nero eriocromo T.

Seconda titolazione con EDTA in presenza di calceina o di acido calconcarbonico. Determinazione del magnesio per differenza.

4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata, avente le me desime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Soluzione campione di magnesio, 0,05 molare.

Pesare 2,016 g di ossido di magnesio per analisi previamente calcinato per 2 ore a 600°C e trasferirli in un bicchiere con 100 ml di acqua. Aggiun gere, agitando, 120 ml di soluzione di acido cloridrico circa N. Dopo completa soluzione, travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro, portare a volume con acqua e omogeneizzare. Controllare con precisione, col metodo gravimetrico al fosfato ammonico-magnesiaco, il titolo della soluzione: 1 ml dovrà contenere 1,216 mg di magnesio (=2,016 mg di MgO).

# 4.2. Soluzione 0,05 molare di EDTA

Pesare 18,61 g del sale bisodico dell'acido etilendiamminotetraacetico (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>08<sup>2</sup>H<sub>2</sub>0), trasferirli in un bicchiere da un litro e scioglier li con 600-800 ml di acqua. Travasare quantitati vamente la soluzione in un pallone tarato da un litro, portare a volume ed omogeneizzare. Control lare con la soluzione campione (4.1) prelevandone 20 ml e titolando secondo la tecnica descritta al punto 7.4.1.

1 ml della soluzione EDTA deve corrispondere a 1,216 mg di Mg o 2,016 mg di MgO ed a 2,004 mg di Ca od a 2,804 mg di CaO (vedi note 9.1 e 9.6 di cui al punto 9).

#### 4.3. Soluzione campione di calcio 0,05 molare

Pesare 5;004 g di carbonato di calcio per analisi secco e trasferirli in un bicchiere con 100 ml di acqua. Aggiungere lentamente, agitando,120 ml di soluzione di acido cloridrico circa N. Scaldare all'ebollizione per scacciare l'anidride carbonica, raffreddare e travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro.

Portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Con trollare la corrispondenza di questa soluzione con la soluzione (4.2) secondo la tecnica descrit ta al punto 7.4.2. Un ml di questa soluzione dovrà contenere 2,004 mg di Ca (=2,804 mg di Ca0)e corrispondere ad 1 ml della soluzione di EDTA 0,05 molare (4.2).

#### 4.4. Indicatore calceina

Miscelare accuratamente in mortajo 1 g di calcei na con 100 g di cloruro di sodio. Utilizzare 0,010 g di questo miscuglio. L'indicatore vira dal ver de all'arancio; si dovrà titolare fino ad ottene re una colorazione arancione priva di riflessi verdi.

4.5 Indicatore acido calconcarbonico

Sciogliere 0,40 g di acıdo calconcarbonico ın 100 ml di alcol metilico. Utilizzare tre gocce di questa soluzione. L'indicatore vıra dal rosso al blu; sı dovrà titolare fino ad ottenere una colo razione blu priva di riflessi rossi.

4.6. Indicatore nero eriocromo T

Sciogliere 0,30 g di nero eriocromo T in una miscela di 25 ml di alcol propilico e di 15 ml di trietanolamina. Utilizzare 3 gocce di questa soluzione. Questo indicatore vira dal rosso al blu; si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione blu priva di riflessi rossi. Per il viraggio è necessaria la presenza di magnesio; se necessario aggiungere quindi, durante la titolazione,0,1 ml della soluzione campione di magnesio (4.1).

In presenza contemporanea di calcio e magnesio, viene complessato dall'EDTA prima il calcio, poi il magnesio; in questo caso si ottiene dalla titolazione il totale dei due elementi.

4.7. Cianuro di potassio

Soluzione acquosa al 2% di KCN.

4.8. Soluzione di idrossido di potassio e di cianuro di potassio.

Sciogliere in acqua 280 g di KOH e 66 g di KCN, portare al volume di un litro ed omogeneizzare.

4.9. Soluzione tampone a pH 10,5.

Sciogliere, in 200 ml di acqua, 33 g di cloruro di ammonio, aggiungere 250 ml di soluzione di am

moniaca d = 0,91, portare al volume di 500 ml con acqua ed omogeneizzare. Controllare periodicamente il pH di questa soluzione.

- 4.10. Acido cloridrico diluito 1 . 1.
  - 1 volume di acido cloridrico (densità = 1,18) più 1 volume di acqua.
- 4.11. Soluzione di idrossido di sodio 5N.
- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Agitatore magnetico o meccanico.
- 5.2. pH-metro.
- 5.3. Palloni tarato da 500 ml e da 1 l.
- 5.4. Bicchieri da 300 ml.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, una quantità di 5 g del campione preparato e trasferirla in un pallone tarato da 500 ml.

7.2. Preparazione della soluzione

Aggiungere circa 200 ml di acqua e 20 ml della so luzione di acido cloridrico (4.10). Far bollire per 30 minuti; raffreddare, portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare.

7.3. Prova di controllo

Effettuare una determinazione su parti aliquote delle soluzioni campione 4.1 e 4.3 tali da avere un rapporto Ca/Mg prossimo o uguale a quello del campione da analizzare.

A questo scopo prelevare a ml della soluzione cam pione 4.3 e b-a della soluzione campione 4.1. a e b esprimono i millilitri di soluzione di EDTA utilizzati nelle due titolazioni effettuate nell'analisi del campione. Questo procedimento è corretto solo se le varie soluzioni di EDTA, di calcio e di magnesio sono esattamente equivalenti. Diversamente, è necessario apportare le indispensabili correzioni.

#### 7.4. Determinazione

# 7.4.1. Titolazione in presenza di nero eriocromo T

Con una pipetta prelevare 50 ml (1) della solu - zione da analizzare e trasferirla in un bicchiere da 300 ml; neutralizzare al pH-metro l'acido in eccesso con la soluzione di idrossido di so - dio 5N (4.11). Diluire con acqua fino a circa 100 ml. Aggiungere 5 ml della soluzione tampone (4.9). Il pH misurato potenziometricamente dovrà essere uguale a 10,5 ± 0,1. Aggiungere 2 ml della soluzione di cianuro di potassio (4.7) e 3 gocce del l'indicatore nero eriocromo (4.6). Agitare moderatamente con l'agitatone (5.1). titolane con la soluzione di EDTA (4.2) (vedi punti 2,3 e 4 del capitolo 9). Siano bi millilitri usati di soluzione di EDTA 0,05 molare.

# 7.4.2. Titolazione in presenza di calceina o di acido calconcarbonico.

Con una pipetta prelevare una parte aliquota del la soluzione da analizzare uguale a quella impie gata in 7.4.1 e trasferirla in un bicchiere da 300 ml; neutralizzare al pH-metro l'acido in eccesso con la soluzione di idrossido di sodio 5N (4.11). Diluire con acqua fino a 100 ml; aggiungere 10 ml della soluzione di idrossido di sodio e di cianuro di potassio (4.8) e le quantità prescritte dell'indicatore (4.4 o 4.5). Agitare moderatamente con l'agitatore (5.1) e titolare con la soluzione di EDTA (vedi punti 2,3 e 4 del capitolo 9). Siano a 1 ml usati di soluzione di EDTA 0,05 molare.

<sup>(1)</sup> Nella titolazione con l'indicatore nero eriocromo I non si dovrà superare le quantita' di 25 ml di soluzione di EDTA. Ridurre eventualmente la parte aliquota prelevata; al contrario, quanto la quantità consumata sia minima, si potrà aumentare il prelievo.

#### 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Mg0 % nel concime = 
$$\frac{(b-a) \times T}{M}$$

Mg % nel concime = 
$$\frac{(b-a) \times T'}{M}$$

dove:

T e T' = concentrazione della soluzione di EDTA: in caso di soluzione esattamente 0,05 M, T è uguale a 0,2016 e T' è uguale a 0,1216.

M = peso del campioné presente nella parte aliquota prelevata espresso in grammi.

# 9. NOTE

Vedi metodo 5.1.

## METODO 5.3

# DETERMINAZIONE DEL MAGNESIO SOLUBILE IN ACQUA

#### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determi nazione del magnesio solubile in acqua.

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica esclusivamente ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede la indicazione del titolo di magnesio solubile in acqua.

#### 3. PRINCIPIO

Solubilizzazione del magnesio per ebollizione in acqua. Determinazione del magnesio per spettrofo tometria di assorbimento atomico.

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

- 4.1. Soluzione approssimativamente N di acido clori drico.
- 4.2. Soluzione 0,5N di acido cloridrico.
- 4.3. Soluzione standard di magnesio.

Sciogliere 1,013 g di solfato di magnesio (MgSO $_4^{\circ}$ 7H $_2^{\circ}$ 0) per analisi nella soluzione di acido clor<u>i</u> drico 0,5N (4.2), portare a 100 ml con la stessa soluzione e omogeneizzare.

1 ml di questa soluzione deve contenere 1 mg di magnesio (Mg),

#### oppure

pesare 1,658 g di ossido di magnesio, per analisi, precedentemente calcinato a 600°C per 2 ore. Introdurlo quindi in un bicchiere contenente 100 ml d'acqua e 120 ml della soluzione di acido cloridrico approssimativamente N (4.1). Dopo comple ta soluzione travasare quantitativamente in un pallone tarato da un litro, portare a volume con acqua e omogeneizzare.

1 ml di questa soluzione deve contenere 1 mg di magnesio (Mg).

4.4. Soluzione di cloruro di stronzio

Sciogliere 75 g di cloruro di stronzio (SrCl.6H<sub>0</sub>0) in una soluzione di acido cloridrico 0,5N (4.2)e portare a 500 ml con la stessa soluzione acida.

- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Spettrofotometro di assorbimento atomico con lam pada al magnesio (285,2 nm).
- 5.2. Pipette di precisione da 5, 10, 20, 25 e 30 ml.
- 5.3. Palloni tarati da 100, 200, 500 e 1.000 ml.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Pesata

Pesare 5 g del campione con l'approssimazione di 0,001 g e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml.

7.2. Preparazione della soluzione

Aggiungere circa 300 ml di acqua. Fare bollire per 30 minuti. Raffreddare, portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare.

- 7.3. Preparazione della soluzione del campione
- 7.3.1. Se il fertilizzante ha un tenore di magnesio dichiarato (MgO) superiore al 10%, prelevare con pipetta di precisione 25 ml del filtrato (7.2) e trasferirli in un pallone tarato da 100 ml, portare a volume con acqua e omogeneizzare.
- 7.3.2. Prelevare, con pipetta di precisione, 10 ml del filtrato (7.2) o della soluzione diluita (7.3.1) e trasferirli in un pallone tarato da 200 ml. Portare a volume con la soluzione di acido cloridri co 0,5N (4.2).
- 7.3.3. Diluire la soluzione precedente (7.3.2) con una soluzione di acido cloridrico 0,5N (4.2) fino ad ottenere una concentrazione compresa nel campo di sensibilità dello spettrofotometro.

La soluzione finale deve contenere il 10% (V/V) della soluzione di cloruro di stronzio (4.4).

7.4. Prova in bianco

Preparare una soluzione in bianco impiegando tut ti i reattivi nella quantità utilizzata nell'ana lisi e senza introdurre il campione. 7.5. Preparazione delle soluzioni standards per la de terminazione della curva di taratura

Per diluizione della soluzione standard (4.3)con acido cloridrico 0,5N (4.2), preparare almeno cin que soluzioni di riferimento di concentrazione crescente e compresa nel campo ottimo di lettura dello spettrofotometro. Le soluzioni finali devo nc contenere il 10% (V/V) della soluzione di cloruro di stronzio (4.4).

#### 7.6. Determinazione

Regolare lo spettrofotometro (5.1) ad una lunghez za d'onda di 285,2 nm. Vaporizzare successivamen te le soluzioni standards (7.5), la soluzione del campione (7.3) e la soluzione del bianco (7.4) a vendo cura di vaporizzare nell'apparecchio acqua distillata fra una lettura e l'altra. Ripetere le letture tre volte.

Riportare su carta millimetrata i dati ottenuti, cioè la media delle tre letture, indicando gli assorbimenti sull'asse delle ordinate e le con-centrazioni corrispondenti del magnesio, calcolate in ug/ml, sull'asse delle ascisse. Determinare la concentrazione del magnesio nel campione e nella prova in bianco, in riferimento alla curva di taratura.

# 8. CALCOLO DEI RISULTATI

Calcolare la quantità di magnesio (Mg) o di ossi do di magnesio (MgO) (fattore di conversione ugua le a 1,66) contenuta nel campione in rapporto al le soluzioni standards e tenendo conto della determinazione del bianco. Esprimere i risultati in percentuale del campione.

#### METODO 5.4

#### DETERMINAZIONE DEL MAGNESIO TOTALE

### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione del magnesio totale.

#### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede l'indicazione del titolo di magnesio totale.

# 3. PRINCIPIO

Solubilizzazione del magnesio per ebollizione in una soluzione acida diluita. Determinazione del magnesio per spettrofotometria di assorbimento <u>a</u> tomico.

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

4.1. Soluzione di acido cloridrico (1:1)

Diluire un volume di acıdo cloridrico (d=1,18)in un volume d'acqua.

- 4.2. Soluzione approssimativamente N di acido cloridri co.
- 4.3. Soluzione 0,5N di acido cloridrico.
- 4.4. Soluzione standard di magnesio

Sciogliere 1,013 g di solfato di magnesio (MgSO $_4$ 7H $_2$ 0) per analisi nella soluzione di acido clori drico 0,5N (4.3), portare a 100 ml con la stessa soluzione e omogeneizzare.

1 ml di questa soluzione contiene 1 mg di magnesio (Mg),

#### oppure

pesare 1,658 g di ossido di magnesio per analisi, precedentemente calcinato a 600°C per 2 ore. Introdurlo quindi in un bicchiere contenente 100 ml di acqua e 120 ml di acido cloridrico approssimativamente N (4.2). Dopo completa soluzione, travasare quantitativamente m un pallone tarato da un litro, portare a volume con acqua e omogeneizzare.

1 ml di questa soluzione deve contenere 1 mg di magnesio (Mg).

4.5. Soluzione di cloruro di stronzio

Sciogliere 75 g di cloruro di stronzio (SrCl 26H2O) in una soluzione di acido cloridrico 0,5N (4.3)e portare a 500 ml con la stessa soluzione acida.

- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Spettrofotometro di assorbimento atomico con una lampada al magnesio (285,2 nm).
- 5.2. Pipette di precisione da 5, 10, 20, 25 e 30 ml.
- 5.3. Palloni tarati da 100, 200, 500 e 1.000 ml.
- 6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Pesata

Pesare 5 g del campione con l'approssimazione di 0,001 g e trasferirli in un pallone tarato da 500 ml.

7.2. Preparazione della soluzione

Aggiungere circa 200 ml di acqua, 20 ml della so luzione di acido cloridrico (4.1). Fare bollire per 30 minuti. Raffreddare, portare a volume con acqua, omogeneizzare e filtrare.

- 7.3. Preparazione della soluzione del campione
- 7.3.1. Se il fertilizzante ha un tenore di magnesio dichiarato (MgO) superiore al 10%, prelevare con pipetta di precisione 25 ml del filtrato (7.2) e trasferirli in un pallone tarato da 100 ml, portare a volume con acqua e omogeneizzare.
- 7.3.2. Prelevare con pipetta di precisione, 10 ml del filtrato (7.2) o della soluzione diluita (7.3.1) e trasferirli in un pallone tarato da 200 ml, por tare a volume con la soluzione di acido cloridri co 0,5N (4.3).

- 7.3.3. Diluire questa soluzione (7.3.2) con una solu zione di acido cloridrico 0,5N (4.3) fino ad ot tenere una concentrazione compresa nel campo di sensibilità dello spettrofotometro. La soluzione finale deve contenere il 10% (V/V) di solu zione di cloruro di stronzio (4.5).
- 7.4. Prova in bianco

Preparare una soluzione in bianco impiegando tutti i reattivi nella quantità utilizzata nell'analisi e senza introdurre il campione.

7.5. Preparazione delle soluzioni standards per la determinazione della curva di taratura.

Per diluizione della soluzione standard (4.4) con acido cloridrico 0,5N (4.3), preparare almento cinque soluzioni di riferimento di concentrazione crescente e compresa nel campo ottimo di lettura dello spettrofotometro. Le soluzioni finali cevono contenere il 10% (V/V) della soluzione di cloruro di stronzio (4.5).

#### 7.6. Determinazione

Regolare lo spettrofotometro (5.1) ad una lun - ghezza d'onda di 285,2 nm. Vaporizzare successi vamente le soluzioni standards (7.5), la solu - zione del campione (7.3) e la soluzione del bian co (7.4), avendo cura di vaporizzare nell'apparecchio acqua distillata fra una lettura e l'al tra. Ripetere le letture tre volte. Riportare su carta millimetrata i dati ottenuti, cioè la media delle tre letture, indicando gli assorbimenti sull'asse delle ordinate e le concentrazioni corrispondenti del magnesio, calcolate in µg/ml, sull'asse delle ascisse. Determinare la concentrazione del magnesio nel campione e nella prova in bianco, in riferimento alla curva di tara tura.

# 8. CALCOLO DEI RISULTATI

Calcolare le quantità di magnesio (Mg) o di ossido di magnesio (MgO) (fattore di conversione uguale a 1,66) contenuta nel campione in rappor

to alle soluzioni standards e tenendo conto del la determinazione del bianco.

Esprimere i risultati in percentuale  $d \in l$  campione.

# METODO 6

CLOF O

# METODO 6.1

DETERMINAZIONE DELLO IONE CLORO IN ASSENZA DI SOSTANZA ORGANICA

### 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dello ione cloro in assenza di sostanza organica.

# 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica a tutti i concimi in assem za  $d_{in}^i$  sostanza organica.

#### 3. PRINCIPIO

I cloruri solubilizzati in acqua, vengono precipitati in ambiente acido, con un eccesso di soluzione titolata di nitrato di argento. L'ecces so di argento viene titolato con una soluzione di normalità nota di solfocianuro di ammonio in presenza di solfato ferrico-ammonico (secondo Volhard).

#### 4. REATTIVI

Acqua distillata o completamente demineralizzata, esente da cloruri.

- 4.1. Nitrobenzolo o etere etilico, per analisi.
- 4.2. Acido nitrico 10 N.
- 4.3. Soluzione di indicatore : sciogliere 40 grammi di solfato ferrico-ammonico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 24H<sub>2</sub>O) in acqua, e portare al volume di un litro.
- 4.4. Soluzione titolata di nitrato d'argento 0,1 N.
- 4.5. Soluzione titolata di solfocianuro di ammonio 0,1 N.

Preparazione: data l'alta igroscopicità del sale, che d'altra parte non può essere seccato senza il rischio di decomposizione, è consigliabile pesare circa 9 g del sale, scioglierli in acqua, portarli al volume di un litro e portare poi alla normalità prescritta con correzioni effettuate a seguito di titolazioni fatte con la soluzione 0,1 N di nitrato d'argento.

- 5. APPARECCHIATURA
- 5.1. Agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto.
- 5.2. 2 burette di precisione
- 5.3. Pallone tarato da 500 ml.
- 5.4: Bevute da 250 ml (Erlenmeyer).
- 6. PREPARAZIONE

Vedi metodo 1.

- 7. MODO DI OPERARE
- 7.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 5 g del campione preparato, trasferirli in un pallone tarato da 500 ml ed aggiungere 450 ml di acqua. Agitare, in agitatore rotativo da 35 a 40 rotazioni al minuto, per mezz'ora; portare poi al volume di 500 ml con acqua distillata, omogeneizzare e filtrare.

# 7.2. <u>Determinazione</u>

Prelevare una parte aliquota del filtrato contenente non più di 0,150 g di cloroione (ad esempio: 25,50 o 100 ml, equivalenti a 0,25, 0,50 1 g di sostanza). Prelevando quantità inferiori a 50 ml, conviene aggiungere acqua fino ad ottenere circa questo volume.

Acidificare con 5 ml di soluzione di acido nitrico 10 N (4.2), aggiungere 20 ml della soluzione di indicatore (4.3) 2 gocce della soluzione 0,1 N di solfocianuro di ammonio (4.5) prelevandole da una buretta di precisione azzerata in precedenza.

Aggiungere in seguito, prelevandola da una buretta, tanta soluzione 0,1 N di nitrato di argento fino ad averne un eccesso di 2-5 ml. Aggiungere poi 5 ml di nitrobenzolo o di etere etilico (4.1) ed agitare accuratamente per coagulare il precipitato. Titolare l'eccesso di nitrato di argento con la soluzione di solfocianuro di ammonio 0,1 N (4.5)fino a colorazione rosso-mattone persistente.

### No ta

Il nitrobenzolo o l'etere etilico, ma principalmen te il nitrobenzolo, proteggono il cloruro di argen to dalla reazione con gli ioni solfocianici, renden do così il viraggio molto netto.

# 7.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni di esperienza e tenerne conto nel calcolo del risultato.

# 7.4. Prova di controllo

Prima di effettuare la determinazione, controllare la precisione della tecnica su di una parte aliquota di una soluzione di cloruro di potassio preparata di recente e contenente una quantità conosciuta di cloro dell'ordine di 0,1 g.

## 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Esprimere il risultato della determinazione in percentuale di cloro-ioni contenuta nel campione tal quale.

Calcolo : calcolare la percentuale di cloro (Cl) servendosi della formula

C1 
$$\% = 0.003546 \times \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M}$$

dove :

 $V_{\pi}$  = ml di soluzione 0,1 N di nitrato di argento

 $V_{cz}$  = ml di soluzione 0,1 N di nitrato di argento utilizzati nella prova in bianco,

V = ml di soluzione 0,1 N di solfocianuro di ammonio, utilizzati nella prova in bianco,

V = ml di soluzione 0,1 N di solfocianuro di ammonio,

M = peso di sostanza nella parte aliquota prelevata.

# Metodi 7

### FINEZZA DI MACINAZIONE

### Metodo 7.1

DETERMINAZIONE DELLA FINEZZA DI MACINAZIONE A SECCO

# 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determina zione della finezza di macinazione a secco.

### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo si applica esclusivamente ai concimi per i quali è prevista la determinazione della finezza di macinazione per i setacci di 0,160 mm e di 0,630 mm di apertura di maglie.

# 3. PRINCIPIO

Con setacciatura meccanica si determinano le quantità di prodotto di granulometria superiore a 0,630 mm e compresa fra 0,160 e 0,630 mm calcolando poi la percentuale di finezza di macinazione.

- 4. APPARECCHIATURA
- 4.1. Setacciatore meccanico
- 4.2. Setacci con diametro delle maglie di 0,160 e 0,630 mm di serie normalizzate, provvisti della relativa scatola di raccolta (diametro dei setacci = 20 cm; altezza = 5 cm).
- 5. MODO DI OPERARE

Pesare 50 g di sostanza con l'approssimazione di ± 0,05 g. Montare i due setacci e la scatola di raccolta sull'apparecchio setacciatore, avendo cura che il setaccio a maglie più grandi sia posto superiormente al lavoro. Setacciare per 10 minuti e scarta re la frazione contenuta nella scatola di raccolta. Rimettere in marcia l'apparecchio per un minuto e controllare poi se il materiale raccolto nella scatola è superiore a 250 mg. Ripetere l'operazione se necessario fino ad ottenere nella scatola un peso inferiore. Pesare separatamente i residui sui setacci.

# 6. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

% di finezza al setaccio da 0,630 mm =  $(50-M_1)$  x 2

% di finezza al setaccio da 0,160 mm =  $\begin{bmatrix} 50 - (M_1 + M_2) \end{bmatrix} \times 2$ 

dove :

 $M_1$  = peso del residuo sul setaccio da 0,630 mm,

M<sub>2</sub> = peso del residuo sul setaccio da 0,160 mm (il rifiuto al setaccio di 0,630 mm è stato già eliminato). I risultati sono arrotondati alla unità superiore.

# Metodo 7.2

# DETERMINAZIONE DELLA FINEZZA DI MACINAZIONE DEI FOSFATI NATURALI TENERI

# 1. OGGETTO

Il presente documento fissa un metodo di determinazione della finezza di macinazione dei fosfati na turali teneri.

# 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo si applica esclusivamente ai fosfati naturali teneri.

### 3. PRINCIPIO

Stante l'estrema finezza da determinare, la setacciatura a secco è difficile da effettuare perchè le particelle più fini tendono ad agglomerarsi. Per questo metivo conviene effettuare la setacciatura per via umida.

# 4. REATTIVI

Soluzione acquosa di esametafosfato di sodio all'1 %.

### 5. APPARECCHIATURA

- 5.1. Setacci con diametro delle maglie 0,063 e 0,125 mm di serie normalizzate (diametro dei setacci = 20 cm; altezza = 5 cm), provvisti della relativa scatola di raccolta.
- 5.2. Imbuto di vetro di diametro di 20 cm, montato su di un supporto.
- 5.3. Bicchieri da 250 ml.
- 5.4. Stufa termostatica.
- 6. TECNICA ANALITICA

# 6.1. Pesata

Pesare, con l'approssimazione di 0,05 g, 50 g del campione. Lavare con acqua le due facce dei setacci

e montarli l'uno sull'altro avendo cura di sistemare quello a maglie più grandi superiormente.

# 6.2. Modo di operare

Trasferire la sostanza pesata sul setaccio superiore setacciare sotto un debole getto di acqua fredda ( si può utilizzare l'acqua del rubinetto ) fino a che questa passi praticamente limpida. Si presterà attenzione a che il getto d'acqua sia tale da non riempire il setaccio inferiore.

Quando il residuo sul setaccio superiore sembrerà costante, staccarlo dall'altro e posarlo, per il momento sulla scatola di raccolta.

Continuare a setacciare, sotto l'acqua, fino a che sotto questo setaccio l'acqua passi praticamente limpida.

Rimontare uno sull'altro i setacci, trasferire la eventuale sostanza passata nella scatola di raccolta sul setaccio superiore e riprendere la setacciatura sotto il getto d'acqua fino a che questa passi nuovamente praticamente limpida.

Trasferire quantitativamente il residuo di ciascun setaccio in un bicchiere differente aiutandosi con l'imbuto ed una spruzzetta; riempire i bicchieri d'acqua rimettendo così la sostanza in sospensione. Dopo circa un minuto di riposo decantare eliminando la maggior quantità d'acqua possibile.

Mettere i bicchieri in stufa a 105° C per due ore.

Lasciare raffreddare, staccare i residui aiutando si con una pinza e pesarli.

# 7. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

% di finezza al setaccio da 0,125 mm =  $(50-M_1)$  x2

% di finezza al setaccio da 0,063 mm = 
$$\begin{bmatrix} 50 - (M_1 + M_2) \end{bmatrix} \times 2$$

dove &

M<sub>1</sub> = peso del residuo sul setaccio da 0,125 mm,

M<sub>2</sub> = peso del residuo sul setaccio da 0,063 mm.

I risultati dei calcoli sono arrotondati all'unità immediatamente superiore.

# 8. NOTA

Nel caso che, alla fine delle operazioni descritte si constatasse la presenza di grumi su uno dei setacci, converrà ricominciare l'analisi nel modo seguente.

Versare lentamente ed agitando 50 g del campione in una bevuta da un litro contenente 500 ml della soluzione di esametafosfato di sodio. Tappare erme ticamente la bevuta ed agitare vigorosamente per distruggere completamente i grumi. Trasferire la sospensione sul setaccio superiore (0,125 mm) aven do cura di lavare la bevuta. Proseguire l'analisi come è detto al punto 6.2.

# PARTE SECONDA

# Metodi di analisi nazionali

#### Metodo A

### PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER ANALISI

# 1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la preparazione del campione da sottoporre all'analisi, a partire dal campione finale.

# 2 Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile ai fertilizzanti nazionali organici solidi e fluidi e minerali fluidi.

# 3 Principio

Il campione viene preparato in forma atta all'analisi mediante una serie di operazioni meccaniche quali: trinciatura, macinazione, setaccia tura, omogeneizzazione.

#### 4 Apparecchiature

- Forbici o altri strumenti atti a tagliare
- Mortaio di porcellana con pestello o "mulino meccanico"
- Vasetti a 250 ml. e chiusura ermetica
- Stufa ventilata (facoltativa)

### 5 Modó di operare

# 5.1 Prodotti solidi

Per i prodotti solidi si applicano le norme fissate dal metodo 1 de<u>l</u> la Parte Prima.

Qualora siano presenti residui di lana, pelli, cuolo, ecc, questi si tagliano finemente con le forbici e quindi si mescolano. I frammenti di corna o di unghie si polverizzano in mortaio o in adatto "mulino meccanico".

Il letame fresco ed i fertilizzanti molto umidi o pastosi, per poter ben essere mescolati e polverizzati, vanno prima essiccati ull'aria o in stufa ventilata a 40° c., impiegando una sufficiente quantità di sostanza per assicurare la corrispondenza del campione per analisi al campione finale giunto in laboratorio.

Si deve tener conto dell'acqua perduta per riferire i dati analitici al prodotto originale. In ogni caso si conserva per l'analisi una quantità del campione di 250 gr. ca. in apposito recipiente a chiu sura ermetica.

# 5.2 Prodotti fluidi, liquidi o sospensioni

I fertilizzanti fluidi, liquidi o in sospensione debbono essere op portunamente omogeneizzati alla temperatura di 20° C. prima di ogni prelievo per l'analisi.

Si consiglia tale temperatura anche per la conservazione dei campio ni in laboratorio.

#### Metodo B

# UMIDITA'

1 Determinazione dell'umidità nei fertilizzanti che non contengono sostanze volatili diverse dall'acqua.

# 1.1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione del contenuto di acqua.

# 1.2 Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile a tutti i fertilizzanti che non con tengono sostanze volatili diverse dall'acqua alla temperatura di essiccamento.

#### 1.3 Principio

Il presente metodo si basa sul principio dell'evaporazione dell'acqua ad una certa temperatura per un dato tempo. Il campione viene essicca to in stufa a 105° c.; la quantità di umidità viene determinata dalla differenza di peso.

### 1.4 Apparecchiature

- 1.4.1 Stufa a circolazione naturale d'aria
- 1.4.2 Pesafiltri Ø 5-6 cm.

# 1.5 Preparazione del campione

Vedi metodo 1 Parte Prima o Metodo A Parte Seconda.

# 1.6 Modo di operare

Circa 2 gr. del campione preparato come in punto 1.5 si pesano in pesafiltro (1.4.2) con l'approssimazione di 0,001 gr., si riscalda per 5 ore in stufa (1.4.1) a 105° C. fino a peso costante.

# 1.7 Espressione dei risultati.

La perdita percentuale in peso alla temperatura di 105° C. viene espressa come umidità.

2 Determinazione dell'umidità nei fertilizzanti contenenti sostanze volatili diverse dall'acqua alla temperatura di essiccamento.

# 2.1 Oggetto

Vedi Metodo B 1.1

# 2.2 Campo di applicazione

Il presente metodo è applicabile a tutti i fertilizzanti che contengono sostanze volatili diverse dall'acqua alla temperatura di essiccamento.

### 2.3 Principio

Il campione viene essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente per mezzo di P205.

# 2.4 Apparecchiature.

- 2.4.1 Essiccatore a vuoto contenente P205 anidra.
- 2.4.2 Pompa da vuoto o altro dispositivo per 11 vuoto.
- 2.4.3 Vacuometro.
- 2.4.4 Pesafiltri Ø 5-6 cm.

# 2.5 Preparazione del campione.

Vedi Metodo 1 Parte Prima o Metodo A Parte Seconda.

### 2.6 Modo di operare

Circa 2 gr. di campione preparato secondo 2.5 si pesano in pesafil tro con l'approssimazione di 0,001 gr. e si essicca a 25-30° C. in essiccatore a vuoto su P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anidra (2.4.1) per 16-18 ore fino a peso costante. Il vuoto, che non dovrà essere inferiore a 500 mmHg, viene controllato con un vacuometro.

# 2.7 Espressione dei risultati.

La perdita percentuale in peso viene espressa come umidità sotto vuoto su P205.

#### Metodo C

#### GRANULOMETRIA

# 1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la classificazione granulometrica dei fertilizzanti nazionali.

# 2 Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a tutti i fertilizzanti per i quali è richiesta una classificazione granulometrica.

# 3 Principio

Il campione viene setacciato attraverso setacci con le aperture di maglie previste. La frazione raccolta su ciascun setaccio viene pesata ed espressa come percentuale sul fertilizzante tal quale.

# 4 Apparecchiature.

- 4.1 Vibratore meccanico con interruttore automatico a tempi varia bili fino a 30' in grado di portare in cascata fino a 5 setac ci.
- 4.2 Serie di setacci ∅ 20 cm. con luci delle maglie corrispondenti alla granulometria prevista per i singoli fertilizzanti.
- 4.3 Scatola di raccolta e coperchio superiore.

# 5 Modo di operare.

Si dispongono i setacci delle caratteristiche volute (4.2), in ordine decrescente con la scatola di raccolta (4.3) in basso. Si bloccano i setacci sulle apposite guide del vibratore (4.1). Si pesano 200 gr. di prodotto in analisi su bilancia tecnica e si portano sul primo setaccio che si copre con l'apposito coperchio (4.3). Si sottopone l'intera serie a scuotimento per 10 minuti. Si raccolgono poi quantitativamente le varie frazioni rimaste nei setacci e si pesano.

# 6 Espressione dei risultati.

$$F\% = \frac{P_f}{2}$$

F% = percentuale frazioni raccolte su un setaccio riferita al Tal Quale.

 $P_{\vec{r}}$  = peso in grammi della frazione di fertilizzante considerata.

#### Mctodo D

# AZOTO

Per tutti i concimi nazionali si applicano i metodi riportati nella parte I.

### Metodo D1

Determinazione delle diverse forme di azoto (organico ed inorganico) presenti contemporaneamente nei fertilizzanti nazionali.

# 1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione del le diverse forme di azoto presenti contemporaneamente in un fertilizzante.

# 2 Campo di applicazione

Il metodo è applicabile a tutti i fertilizzanti organici e misti organici in presenza o meno di azoto nitrico.

# 3 Principio

3.1 Il metodo si basa sulla determinazione dell'azoto totale solubile e insolubile, nonché, se presenti delle altre forme di azoto: ammonia cale, nitrico, ureico e cianamidico, descritte nel metodo 2.6 della parte I. L'azoto organico si ottiene per differenza tra l'azoto totale solubile ed insolubile e la somma delle varie forme di azoto, diverse dall'azoto organico, presenti nel fertilizzante.

#### 4 Reattivi

I reattivi, l'apparecchiatura ed il modo di operare sono quelli previsti nel metodo 2.6 della parte prima.

# 5 Preparazione del campione

La preparazione del campione è quella descritta nel metodo A parte seconda.

#### Aroto organico

#### 6.1. Espressione del risultato:

N organico % = N totale solubile ed insolubile-(N ammoniacale + N nitrico + N ureico + N cianammidico).

#### Metodo E

# F O S F O R O

Per tutti i concimi nazionali si applicano i metodi riportati nella parte prima.

#### Metodo E.1

Determinazione dei fosfati estratti (Metodo spettrofotometrico al Vanado-Molibdato di Ammonio)

# 1 Oggetto

Il metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione dei fosfati negli estratti di concime.

# 2 Campo di applicazione

Il presente metodo si applica agli estratti di concime preparati per la determinazione dei fosfati.

Il metodo permette di dosare, per differenza dai totali, gli orto e polifosfati.

# 3 Principio

Determinazione spettrofotometrica dei fosfati con il metodo della formazione di un complesso fosfo-vanadomolibdico di colore giallo dopo la trasformazione di tutte le forme fosfatiche in ortofosfati mediante idrolisi acida. Con le stesse modalità, senza l'idrolisi acida iniziale, viene determinata la forma orto già presente. Dalla differenza, infine, tra le specie fosfatiche totali e quelle nella forma orto, si risale al contenuto dei polifosfati totali.

# 4 Reattivi

- 4.1 Acido nitrico concentrato (d = 1.40)
- 4.2 Acido cloridrico concentrato (d = 1.19)
- 4.3 Soluzione standard P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>

Pesare g 3.8348 di KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> preventivamente essicato in stufa a 105°C, scioglierlo in acqua distillata e portare a volume di l 1 in modo da ottenere una soluzione di concentrazione pari a 2 g/l di P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

# 4.4 Soluzione standard diluita

Prelevare ml 10 della soluzione 4.3 e diluirli ulteriormente trasferendoli in un matraccio da ml 100 e portare a volume con acqua distillata ottenendo quindi una soluzione di 200 mg/l

# 4.5 Soluzione reagente di vanado-molibdato di ammonio

Sciogliere separatamente g 20 di molibdato di ammonio puro e g 1 di vanadato di ammonio puro in acqua distillata. Unire le due soluzioni, aggiungere ml 140 di acido nitrico concentrato in un pallone da 1 1 e portare a volume

# 5 Apparecchiatura

- 5.1 Stufa termostatica.
- 5.2 Buretta di precisione da ml 50.
- 5.3 Matracci taratida ml 1000, ml 500, ml 250, ml 100.
- 5.4 Piastra riscaldante.
- 5.5 Spettrofotometro o monocromatore, a filtri corredato quest'ultimo da filtro per una lettura a 420 nm.
- 5.6 Cellette in vetro
- 5.7 Pipette graduate.
- 5.8 Cilindro graduato.
- 5.9 Bicchiere da ml 250

### 6 Modo di operare

# 6.1 Preparazione della curva di taratura

Con la buretta di precisione(5.2)prelevare 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 milli litri di soluzione standard diluita di P<sub>0</sub>(4.4)e trasferirli in altrettanti matracci tarati da ml 100(5.3)

I matracci contengono così 5, 5.2, 5.4, 5.6, 5.8, 6.0, 6.2 milligrammi di P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Aggiungere ml 25 di soluzione vanado-molibdica (4.5) in ciascuno di essi, portare a volume ed agitare.

Lasciare sviluppare il colore per 10 minuti alla temperatura di 20°C circa. Leggere allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 420 nm i valori delle trasmittanze delle varie soluzioni usando come riferimento la soluzione contenente mg 5 di P<sub>20</sub>. Riportare i valori su di un grafico avente le concentrazioni in ascissa e le trasmittanze in ordinata e tracciare la curva di taratura.

#### 6.2 Determinazione dei fosfati totali

# 6.2.1 Prelievo della soluzione

Con pipetta di precisione (5.7) prelevare una parte aliquota dell'estratto di concime contenente circa mg 50 di P<sub>0</sub> e trasferirla in beuta da ml 250 (5.9 Controllare il pH,e portarlo, se necessario, tra valori compresi tra 5 e 9, con alcune gocce di soluzione di idrossido di sodio.

#### 6.2.2 Idrolisi

Aggiungere ml 5 di acido nitrico(4.1) e ml 5 di acido cloridrico(4.2.) Se necessario aggiungere un po' d'acqua distillata fino ad arrivare ad un volume di ml 100 circa; coprire con un vetro d'orologio e far bollire per 30 minuti circa. Raffreddare, travasare quatitativamente in matraccio da ml 250 (5.3.) e portare a volume.

# 6.2.3 Sviluppo del colore

Prelevare un'aliquota di soluzione 6.2.2., contenente da mg 5.5 a 6.2 circa di  $P_2O_5$  e trasferirla in un matraccio da ml 100 (5.3.). Aggiungere ml 25 di soluzione di vanado-molibdato di ammonio (4.5.), portare a volume e agitare.

#### 6.2.4 Misura

Leggere allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 420 nm il valore utilizzando come riferimento la soluzione contenente mg 5 di P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e calcolare la concentrazione sulla curva di taratura.

# 6.2.5 Espressione dei risultati

$$P_2O_5$$
 % nel concime = 
$$\frac{A \times D \times 100}{M \times 1000}$$

dove:

A = concentrazione ottenuta dalla curva di taratura espressa in mg

D = fattore di diluizione

M = peso in grammi del campione sottoposto ad analisi

### 6.3 Determinazione degli ortofosfati

Per la determinazione degli ortofosfati procedere come per la determinazione dei fosfati senza l'idrolisi descritta nel punto 6.2.2 tenendo presente che le letture spettrofotometriche devono essere effettuate in un tempo massimo di 10' dallo sviluppo del colore per evitare l'idrolisi dei polifosfati.

# Metodo F

# POTASSIO

Per i concimi nazionali esclusi i concimi organici e organo-minerali, si applica il metodo di analisi del potassio previsto nella parte prima.

### Metodo F.1

Potassio totale solubile in acqua (per concimi organici e organo-minerali)

## 1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità operative per la determinazione dell'ossido di potassio totale solubile in acqua; per ossido di potassio totale solubile in acqua, si intende l'ossido di potassio solubile in acqua dopo l'incenerimento del campione.

# 2 Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a tutti i concimi dell'allegato 1B per i quali è prevista la dichiarazione dell'ossido di potassio totale solubile in acqua.

### 3 Principio

Vedi metodo 4.1 punto 3 della parte prima, previo incenerimento del campione.

# 4 Reattivi

I reattivi sono quelli previsti nel metodo 4.1 punto 4 della parte prima

# 5 Apparecchiature

Le apparecchiature da utilizzare sono, oltre a quelle previste nella parte prima metodo 4.1 punto 5, le seguenti:

- muffola regolabile a 400-500°C
- capsule in porcellana.

# 6 Preparazione del campione

Vedi metodo A parte seconda.

### 7 Modo di operare

#### 7.1 Incenerimento del campione

Pesare in una capsula di porcellana secondo le modalità del metodo 4.1 della parte prima una quantità di campione preparato.

Incenerire in muffola a 400-500°C avendo cura di evitare che il prodotto si infiammi con possibili perdite.

Mantenere in muffola per circa 4 ore e procedere, dopo raffreddamento, al trasferimento quantitativo in un bicchiere da ml 600 proseguendo poi come descritto dal punto 7.1 in poi del metodo 4.1. parte prima.

# 8 Espressione dei risultati

Procedere come al punto 8 del metodo 4.1 della parte prima.

Metodo G

#### CALCIO

# 1 Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione del calcio espresso come CaO

# 2 Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a tutti i concimi nazionali

# 3 Principio

Il calcio, previa trasformazione in ossalato, viene determinato per via vo lumetrica per titolazione con una soluzione di permanganato di potassio.

### 4 Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

- 4.1 Acido cloridrico concentrato (d=1.19)
- 4.2 Acido nitrico concentrato (d=1.40)
- 4.3 Ammonio cloruro, soluzione al 20%
- 4.4 Rosso metile

Scicgliere g 0.1 di rosso metile in ml 50 di alcol etilico a 95º e diluire a ml 100 con acqua, filtrando se necessario.

- 4.5 Ammoniaca (d=0.888).
- 4.6: Acido acetico glaciale.
- 4.7 Ammonio ossalato soluzione satura.
- 4.8 Acido solforico diluito 1+10

Si diluisce in 10 volumi di acqua 1 volume di acido solforico (d=1.84).

4.9 Potassio permanganato, soluzione esattamente 0.1 N.

Sciogliere g 3.3 del sale puro in acqua e portare a 1 1. Conservare in bottiglia di vetro scuro per qualche giorno, filtrare attraverso lana di vetro o amianto calcinato e portare poi alla esatta normalità controllando il titolo con ossalato sodico. La soluzione così preparata conserva il suo titolo per lungo tempo.

# 5 Apparecchiature

Si utilizza normale apparecchiatura da laboratorio e in particolare:

- 5.1 Matraccio tarato da ml 250
- 5.2 Pipette di precisione da ml 50 e 25
- 5.3 Apparecchio di Witt
- 5.4 Imbuto filtrante a setto poroso
- 5.5 Carta da filtro
- 5.6 Pallone Kjeldahl da ml 300

# 6 Preparazione del campione

Pesare una quantità conveniente (vedi tabella) del campione preparato secondo il metodo A della parte seconda, portare in un pallone Kjeldahl da ml 300. Addizionare nell'ordine ml 50 di acqua, ml 20 di acido cloridrico conc(4.1) ml 5 di acido nitrico conc.(4.2) ed alcupe palline di vetro per regolare la ebollizione. Far bollire per 30 minuti, aggiungere ml 150 di acqua calda e far bollire ancora per alcuni minuti per facilitare la soluzione di tutto il solfato di calcio eventualmente presente. Dopo raffreddamento, trasferire quantitativamente il liquido in un matraccio tarato da ml 250. Portare a volume, agitare accuratamente e filtrare per filtro asciutto in un

Portare a volume, agitare accuratamente e filtrare per filtro asciutto in un recipiente asciutto.

TARFITA

TADELLA						
Titolo del concime in CaO	Pesata	Diluizione	Prelievo			
%	g	a ml	ml			
< 5	2	250	50			
- 20	1	250	50			
> 20	1	250	25			

# 7. Modo di operare

# 7.1 Prelievo

Con pipetta di precisione (5.2) secondo le indicazioni riportate in tabella, prelevare ml 25 o 50 di soluzione e trasferire in un bicchiere da ml 250.

### 7.2 Precipitazione

Aggiungere alla soluzione ml 10 di soluzione di cloruro ammonico al 20 % (4.3.), e 3-4 gocce di rosso metile (4.4.)

Si neutralizza con ammoniaca concentrata (4.5)goccia a goccia,e si riacidi fica nettamente con acido acetico (4.6)fino a deciso viraggio dell'indicato re (la soluzione deve essere perfettamente limpida).

Si porta ad ebollizione incipiente e si aggiungono,goccia a goccia e agitan do continuamente,ml 10 di soluzione satura di ossalato ammonico(4.7)

### 7.3 Filtrazione e lavaggio

Lasciare a riposo su bagnomaria bollente, poi filtrare alla pompa ad acqua su imbuto filtrante (5.4) servendosi dell'apparecchio di Witt(5.3) e raccogliendo il filtrato in un bicchiere da ml 200 a forma alta.

Lavare tre volte, con ml 5 di acqua fredda per volta, cercando di portare tut to il precipitato sul filtro.

Si continua a fare il vuoto per alcuni minuti per assicurarsi che tutto il liquido sia passato nel bicchiere sottostante.

#### 7.4 Titolazione

Introdurre nell'apparecchio di Witt (5.3) lo stesso bicchiere da ml 250 dove è stata effettuata la precipitazione, versare sul filtro ml 10 di acido sol forico dil. 1+10(4.8)bollente.Con bacchetta di vetro agitare accuratamente la sospensione risultante e fare il vuoto.

Si ripete questa operazione 5 volte, usando ml 10 di acido (4.8) per volta, in modo che il precipitato sul filtro e quello nel bicchiere vengano completa mente sciolti.

Lavare un'ultima volta con acqua calda, riscaldare il contenuto del bicchie re a 70 + 80°C e titolare con soluzione di permanganato di potassio 0.1N.

#### 7.5 Prova in bianco

Effettuare una prova in bianco impiegando unicamente i reattivi nella quan tità utilizzata nell'analisi e tenendo conto del risultato nel calcolo.

#### Espressione dei risultati 8.

Viene utilizzata la formula

CaO % = 
$$\frac{(A-a) \cdot 0.002804 \cdot D \cdot 100}{P}$$

dove:

A = millilitri di KMnO 0.1N usati nella titolazione

a = millilitri di KMn0<sup>4</sup> 0.1N usati nella prova in bianco 0.002804 = equivalente volumetrico (grammi di CaO corrispondenti a ml 1 di KMnO<sub>4</sub> 0.1N)
D = fattore di diluizione

P = peso in grammi del campione analizzato.

## Metodo H

#### **MAGNESIO**

Per i concimi nazionali si applica il metodo di analisi del magnesio previsto nella parte prima.

# Metodo I

### CLORO

Per 1 concimi nazionali si applica il metodo di analisi del cloro previsto nella parte prima.

# Metodo L

# SOLFATI

#### 1 Oggetto

Il metodo fissa le modalità esecutive per la determinazione dei solfati nei fertilizzanti.

- Campo di applicazione
   Il presente metodo si applica ai fertilizzanti nazionali.

   Principio
- Il metodo si base sull'attacco acido del campione e succes siva precipitazione dei solfati come solfato di bario.
- 4 Reattivi
  Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.
- 4.1 Acido cloridrico concentrato (d= 1.19)
- 4.2 Acido nitrico concentrato (d=1.40)
- 4.3 Acido cleridrico (1+3)
  Si diluisce 1 vol. di acido cleridrico concentrato (4.1)
  con 3 vol. di acqua.
- 4.4 Berio cloruro: soluzione al 2%.
- 5. <u>Apparecchiatura</u>
  Si utilizza normale attrezzatura da laboratorio
- 5.1 Pallone Kjeldahl da ml 300
- 5.2 Matraccio tarato da ml 250.
- 5.3. Bicchiere da ml 250
- 5.4 Pipette di precisione da ml 50 e 25
- 5.5 Cregiole di quarzo e platino
- 5.6 Carta da filtro senza ceneri
- 6 Preparazione del campione
  La preparazione del compione è quella preparazione del campione del

La preparazione del campione è quella prevista nella parte seconda metodo A.

- 7 Modo di operare
- 7.1 Preparazione della soluzione da sottoporre all'analisi Grammi 1 del campione preparato si portano in un pallone Kjeldahl da ml 300 (5.1) e si addizionano di ml 50 di acqua, ml 20 di acido cloridrice concentrato (4.1), ml 5 di acido nitrico concentrato (4.2) ed alcune palline di vetro per regolare l'ebollizione.

Si la bollire per 30°, si aggiungono ml 150 di acqua calda e si fa bollire ancora per alcuni minuti per facilitare la soluzione di tutto il solfato di calcio. Dopo raffreddamento, si trasferisce quantitativamente il liquido in un matraccio da ml 250 (5.2), si porta a volume, si agita e si filtra per filtro asciut to in recipiente asciutto.

# 7.2 Precipitazione

Si trasferiscono ml 50 della soluzione (7.1) (ml 25 se il contenuto in solfati è superiore al 40%) in un bicchiere da 250 ml (5.3), si addizionano ml 50 di acqua e ml 10 di acido cloridrico 1 + 3 (4.3). Si porta la soluzione all'ebollizione e, agitando con tinuamente, si aggiungono, goccia a goccia, con una pipetta, ml 15-20 della soluzione di cloruro di bario (4.4). Si lascia in riposo su bagno maria bollente per circa 1 ora, agitando frequentemente.

Filtrare a caldo, su filtro senza ceneri (5.6) trasferire quantitativamente, mediante lavaggi con ml 5-6 di acqua bollente per volta, il precipitato sul filtro; lavare il precipitato ancora con 5-6 ml di acqua bollente per volta fino a scomparsa della reazione dei cloruri nel filtrato intròdurre il filtro col precipitato nel crogiolo (5.5) preventivamente tarato, essiccare in stufa, a 80 - 90° C, bruciare il filtro e calcinare sino a peso costante.

# 8. <u>Espressione dei risultati</u>

Selfati ( 
$$SO_3\%$$
) =  $A \cdot 0.343 \cdot D \cdot 100$ 

dove :

A = peso in grammi del solfato di Bario

0.343 = fattore di trasformazione Ba  $SO_4/SO_3$ 

D = fattore di diluizione

P = peso in grammi del campione analizzato

# METODO M BORO

# 1. Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità per la determinazione del boro

# 2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a tutti i concimi nazionali.

# 3. Principio

Il boro viene determinato per via volumetrica, per titolazione con soluzione di idrossido di sodio, in presenza di mannite.

# 4. Reattivi

- 4.1 Cloruro di bario, soluzione al 16%
- 4.2 Idrossido di bario in polvere
- 4.3 Pasta di cellulosa Schleicher e Schüll, o equivalente
- 4.4 Fenolftaleina, soluzione alcolica 1%
- 4.5 Rosso metile; soluzione idroalcolica 0,1%
- 4.6 Idrossido di sodio, soluzione 0,05 N, esence da carbonati
- 4.7 Acido cloridrico diluito 1 + 5
- 4.8 Manni te
- 4.9 Carta da filtro da quantitativa Scleicher e Schüll o equivalente

# 5. Apparecchiatura

- 5.1 Buretta di precisione munita di dispositivo atto ad evitare l'inquinamento da anidride carbonica
- 5.2 Apparecchio di Witt, capace di contenere una beuta da 500 ml
- 5.3 Imbuto filtrante di Jena 3 G 1 o equivalente
- 5.4 Normale attrezzatura di laboratorio

# 6. Nodo di operare

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 2,5 g del campione preparato e trasferirli in un bicchiere da 250 ml. Agginngere 125, ml di acqua e far bollire modera tamente per 10 minuti circa.

Filtrare il liquido ancora caldo su filtro (4.9), raccogliendolo in un bicchiere da 400 ml. Lavare il residuo nel bicchiere e sul filtro, per 6 volte, con acqua bollente, quindi portare il filtrato ad un volume di almeno 200 ml con acqua, e riscaldare sino ad ebollizione incipiente. Aggiungere agitando, 10 ml di soluzione di cloruro di bario (4.1) per precipitare i solfati e i fosfa ti presenti.

Aggiungere acune gocce di fenolftaleina (4.4) e, cautamente agitando con una bacchetta di vetro, idrossido di bario in polvere (4.2) fino a reazione alcalina, evitan do l'eccesso del reattivo.

Far bollire nel bicchiere scoperto, per almeno 1 h, per allontanare tutta l'ammoniaca eventualmente presente. Aggiungere acqua calda, per mantenere il volume del liquido ad almeno 150 ml. Se la soluzione è colorata per presenza di sostanze organiche, continuare l'ebollizione.

Lasciar raffreddare, aggiungere quindi 1 - 2 cucchiaini di pasta di cellulosa (4.3), spappolandola. Filtrare, median te l'apparecchio di Witt (5.2), attraverso l'imbuto fil-, trante (5.3) sul quale è stato previamente fatto aderire un leggero strato di pasta di cellulosa, raccogliendo il filtrato in una beuta da 500 ml.

Lavare il precipitato nella beuta e sul filtro, per 6 volte, con acqua bollente.

Evitare grandi volumi di acqua di lavaggio. Neutralizzare il filtrato con acido cloridrico diluito (4.7), aggiungere quindi alcune gocce di rosso metile (4.5) e ancora acido cloridrico diluito fino a viraggio.

Aggiungere alcune palline di vetro e far bollire per 10 minuti, per allontanare l'anidride carbonica presente. Raffreddare in corrente d'acqua fredda la beuta, coperta con un vetro di orologio, lavare il vetro di orologio, la bacchetta e le pareti della beuta e neutralizzare quindi esattamente al rosso metile con idrossido di sodio 0,05 N (4.6)

Aggiungere 20 g di mannite, 1 ml di fenolftaleina, agitare e titolare con idrossido di sodio 0,05 N. Effettuare una prova in bianco, operando esattamente come per il campione.

# 7. Espressione dei risultati

$$B = (A - B) \cdot 0,00054 \cdot 100$$

dove :

A = ml di NaOH 0,05 N usati nella titolazione del campione

B = ml di NaOH 0,05 N usati nella prova in bianco

0,00054 = gr di Boro corrispondenti a 1 ml di NaOH 0,05 N

P = peso in g del campione

# METODO N

# RANE-MANGANESE ZI NCO-COBALTO - FERRO-MOLI BDENO

# 1. Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità per la determinazione del rame, manganese, molibdeno, zinco, cobal to e ferro.

# Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti nazionali.

# 3. Principio

Solubilizzazione dei microelementi per attacco con aci do cloridrico e determinazione spettrofotometrica per assorbimento atomico.

### 4. Reattivi

- 4.1 Acqua bidistillata
- 4.2 Acido cloridrico concentrato d = 1.19
- 4.3 Acido cloridrico 0,5 N

- 4.4 Acido cloridrico 0,1 N
- 4.5 Soluzioni standard dei microelementi
- 4.5.1 Soluzione standard di RAME (1 mg Cu/ml)
  Sciogliere 1 g di rame in polvere in 10 ml di acido
  cloridrico concentrato, evaporare sino a secchezza
  e portare a 1 l con acido cloridrico 0,1 N.
- 4.5.2 Soluzione standard di MANGANESÈ (1 mg Mn/ml)
  Sciogliere 1,582 g di MnO in 5 ml di acido cloridrico
  concentrato, evaporare fino a secchezza e portare a 1 l
  con acido cloridrico 0,1 N.
- 4.5.3 Soluzione standard di ZINCO (1 mg Zn/ml)
  Sciogliere 1 g di zinco metallico puro in 10 ml di
  acido cloridrico concentrato, evaporare fino a secchezza e portare a 1 l con acido cloridrico 0,1 N.
- 4.5.4 Soluzione standard di COBALTO (1 mg Co/ml)
  Sciogliere 1 .g di cobalto puro in 10 ml di acido clo
  ridrico concentrato, evaporare sino a secchezza e por
  tare a 1 l con acido cloridrico 0,1 N.
- 4.5.5 Soluzione standard di FERRO (1 mg Fe/ml)
  Sciogliere 1 g di ferro metallico puro in 10 ml di
  acido cloridrico concentrato, evaporare fino a secchez
  za e portare a 1 l con acido cloridrico 0,1 N.
- 4.5.6 Soluzione standard di MOLIBDENO (1 mg Mo/ml)
  Sciogliere 1,5 g di anidride molibdica (NoO<sub>3</sub>) in 25 ml
  di acido cloridrico concentrato e diluire a <sup>3</sup>1 l con
  acqua. Conservare in bottiglia di polietilene
- 4.5.7 Diluendo opportunamente le soluzioni standard sopra elencate con acido cloridrico 0,1 N, si preparano almeno 4 soluzioni stándard diluite e si costruiscono le curve di taratura per ciascun elemento.

  E' necessario tener conto delle istruzioni fornite con l'apparecchiatura per determinare le concentrazioni del le soluzioni standard diluite, nonchè per eliminare even tuali interferenze.

# 5. Apparecchiatura

- 5.1 Spettrofotometro di assorbimento atomico
- 5.2 Lampade a catodo cavo, specifiche per ciascun elemento
- 5.3 Gas di alimentazione (Aria/Acetilene)

# 6. Modo di operare

Sciogliere, in un bicchiere da 150/200 ml, 1 g del campione preparato con 10 ml di acido cloridrico con centrato. Far bollire ed evaporare la soluzione sino a secchezza su piastra riscaldata. Ridisciogliere il residuo con 20 ml di acido cloridrico 0,5 N, facen do bollire moderatamente, se necessario. Filtrare quantitativamente in matraccio tarato da 100 ml, lavando il bicchiere ed il filtro più volte con acqua, portare a volume e agitare.

Dopo aver ottimizzato lo strumento per l'elemento in esame, effettuare la misura sulla soluzione, direttamente o dopo conveniente diluizione con acido cloridrico 0,1 N.

# 7. Espressione dei risultati

Il risultato si esprime in g per 100 g di campione e si calcola, tenendo conto delle diluizioni, dalla curva di taratura di ciascun elemento.

# METODO Q

# INDICE DI ATTIVITA'(I.A.) NELLA FORMUREA (UREA CONDENSATA CON ALDEIDE FORMICA)

# 1. Oggetto

Il presente metodo ha per oggetto la determinazione dell'"indice di attivita' (I.A.) nella formurea

# Campo di applicazione

Il metodo si applica ai concimi nazionali contenenti formurea

# 3. Principio

L'indice di attivita' (I.A.) è il rapporto fra l'azoto insolubile in acqua fredda (N.I.A.F.), sottratto dell'azoto insolubile in acqua calda (N.I.A.C.), e l'azoto insolubile in acqua fred da (N.I.A.F.), riferito a 100. Le varie solubilità dell'azoto sono determinate in condizioni standard.

# 4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata esente da composti azotati qualsiasi e:

- 4.1 Alcool etilico a 95°
- Soluzione tampone di fosfati a pH = 7,5.
  Si prepara sciogliendo in acqua distillata g 14,3 di KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,
  g 91 di K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, portando al volume di un litro e diluendo successivamente ml 100 di questa soluzione ad un litro.
- 4.3 Carbonato di calcio p.a.
- 4.4 Filtri Whatman N° 2 Ø cm 11 e Whatman a preghe N°12 Ø cm 15 o equivalenti
- 4.5 Celite coadiuvante di filtrazione
- 5. Apparecchiatura
- 5.1 Bagno maria
- 5.2 Imbuto di vetro Ø cm 7,5 per filtrazioni rapide con ınse nature interne, angolo 60°
- 5.3 Pallone tarato da 250 ml
- 5.4 Bicchiere da 50 ml
- 5.5 Bicchiere a forma alta da 200 ml
- 6. <u>Preparazione del campione</u>
  Vedi metodo A
- 7. Modo di operare
- 7.1 Determinazione dell'azoto insolubile in acqua fredda(N.I.A.F.)
- 7.1.1. Preparazione del residuo insolubile

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 1 o 1,4 g a secon da del titolo in azoto del campione preparato e trasferirli nel bicchiere da 50 ml (5.4.). Inumidire con alcool etilico (4.1), aggiungere 20 ml di acqua distillata alla temperatura di 25°C ± 2, agitare con una bacchetta di vetro e lasciare a sè, alla medesima temperatura, per 15 minuti, agitando ogni 5 minuti. Trascorso questo tempo filtrare usando l'imbuto a filtrazione rapida (5.2) su filtro Whatman N° 2 (4.4) e lavare per decantazione il residuo 4 o 5 volte con acqua distilalata a 25°C ± 2. Trasferire poi quantitativamente il residuo sul filtro e continuare il lavaggio fino ad ottenere un volu me di filtrato pari a 250 ml.

# 7.1.2. Analisi del residuo

Determinare sul residuo contenuto nel filtro l'azoto totale secondo il metodo 2.3, della parte prima.

# 7.1.3. Prova in bianco

Fare una prova in bianco nelle medesime condizioni e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

# 7.1.4. Calcolo

N.I.A.F.  $\% = (a - A) \cdot 0.0014 \cdot D \cdot 100$ 

dove:

a = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio
o di potassio Q,1 N utilizzati nella prova in
bianco

A = ml di soluzione titolata di idrossido di sodio o
di potassio 0,1 N utilizzati nella titolazione

0,0014 = equivalente volumetrico

D = fattore di diluizione

P = peso del campione espresso in grammi

# 7.2. Determinazione dell'azoto insolubile in acqua calda (N.I.A.C.)

# 7.2.1. Preparazione del residuo insolubile

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, una quantità di campione preparato equivalente a 0,1200 g di azoto insolubi le in acqua fredda (N.I.A.F.) e trasferirla nel bicchiere da 200 ml a forma alta (5.5.) Se il concime in esame è un concime composto, aggiungere circa 0,5 g di CaCO, (4.3.). Portare una quantità conveniente di soluzione tampone (4.2.) all'ebol lizione, prelevarne 100 m1 con un cilindro e agglungerli, agitando con una bacchetta di vetro, alla sostanza contenuta nel bicchiere. Coprire con un vetro da orologio ed immergere immediatamente il bicchiere nel bagno-maria bollente (5.1.) in mo do che il livello del liquido contenuto nel bicchiere sia infériore al livello dell'acqua nel bagno maria. Mantenere il bagno all'ebollizione per avere nel bicchiere una temperatura di circa 98-100°C, ed agitare con la bacchetta di vetro ogni 10 minuti. Dopo 30 minuti esatti togliere il bicchiere dal bagno e filtrare immediatamente su filtro a preghe Whatman Nº 12 (4.4.). Se il tempo di filtrazione superasse i 4 minuti, ripetere la prova, aggiungendo al bicchiere, prima della filtrazione ed agitando, 1 g di "Celite" (4.5.) . Lavare il

residub, trasferirlo quantitativamente sul filtro, con acqua bollente, impiegandone in tutto 100 ml. Il lavaggio va comple tato prima che il filtrato diventi opalescente o che la sua temperatura scenda sotto i 60°C.

7.2.2. Analisi del residuo

Vedi 7.1.2.

7.2.3. Prova in bianco

Vedi 7.1.3.

7.2.4. Calcolo

N.I.A.C. 
$$\% = \frac{(a - A) \cdot 0,0014 \cdot D \cdot 100}{P}$$

dove i simboli usati hanno il medesimo significato che in 7.1.4.

8 Calcolo dell'Indice di Attività (I.A.)

$$I.A. = N.I.A.F. - N.I.A.C.$$
 100

Il Ministro dell'agricoltura e delle foreste Pandolfi

86A2397

GIUSEPPE MARZIALE, direttore

DINO EGIDIO MARTINA, redattore Francesco Nocita, vice redattore

(7651698) Roma - Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - S.